

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-515894

(P2003-515894A)

(43) 公表日 平成15年5月7日 (2003.5.7)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 8/04

識別記号

F I

H 0 1 M 8/04

テマコード* (参考)

L 5 H 0 1 8

P 5 H 0 2 6

T 5 H 0 2 7

4/86

4/86

H

M

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-540873(P2001-540873)

(86) (22) 出願日 平成12年11月23日 (2000. 11. 23)

(85) 翻訳文提出日 平成14年5月23日 (2002. 5. 23)

(86) 国際出願番号 P C T / C A 0 0 / 0 1 3 7 6

(87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 3 9 3 0 7

(87) 国際公開日 平成13年5月31日 (2001. 5. 31)

(31) 優先権主張番号 2, 2 9 0, 3 0 2

(32) 優先日 平成11年11月23日 (1999. 11. 23)

(33) 優先権主張国 カナダ (C A)

(71) 出願人 エナジー ベンチャーズ インコーポレイ
テッド

カナダ オンタリオ ケー1エー 0ア
ル6 オタワ モントリオール ロード
1500 ビルディング エム-16

(72) 発明者 コルデシュ, カール

オーストリア グラーツ エー-8010 シ
ュトレメールガッセ 16 テクニカル ユ
ニバーシティ グラーツ

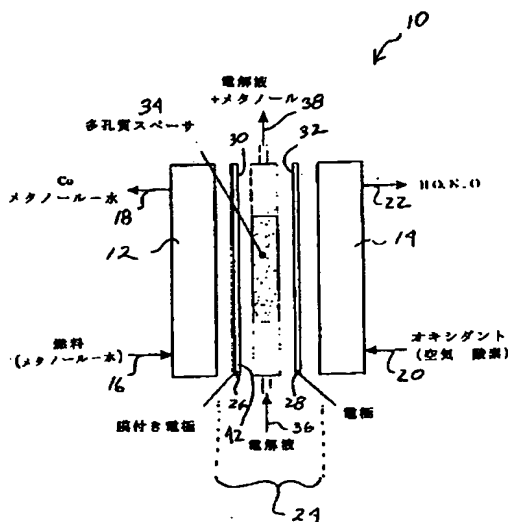
(74) 代理人 弁理士 遠山 勉 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 循環電解質を有する直接メタノール電池

(57) 【要約】

燃料電池は燃料混交を防止する循環電解質を含む。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極側の液体および気体燃料と、陰極側の酸素および空気とから電気を電気化学的に生み出す燃料電池システムであって、電極反応が多孔質電極に含まれる触媒領域（インターフェース）中で起こり、反応生成物が新しい気体供給をも行なう循環気体流中で、かつ熱管理液体流としての役目もする循環電解質中で連続的に除去され、電解質循環速度が電池中の燃料あるいは反応物質の混交勾配の確立を決定し、かつ除去されたメタノールが蒸留ループ中で回収されることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項2】 分離器あるいはマトリックスが電極に取り付けられて、（陽極上の）メタノール流出を減少させる、あるいは空気－電極上のメタノールの反応を最小限にすることを特徴とする請求項1記載の燃料電池システム。

【請求項3】 （陽極上の）分離器の一つがPE－膜タイプでもよいことを特徴とする請求項2記載のマトリックスまたは分離器。

【請求項4】 境界はアスベストのような微細多孔質材料から選択されてもよいことを特徴とする請求項2記載のマトリックスあるいは分離器。

【請求項5】 前記循環電解質が中性から低酸価のpHを有する電池電解質のグループ、例えばKSCNあるいはNH₄SCN、酸性化されたK₂SO₄あるいは特定の強有機酸（超強酸）から選択された高導電性塩溶液であることを特徴とする請求項1記載の燃料電池システム。

【請求項6】 電池の温度がメタノール蒸留回復ループを行なうのに十分高く（70℃以上）なければならないことを特徴とする請求項1記載の燃料電池システム。

【請求項7】 燃料供給はメタノールの水溶液あるいはメタノール蒸気としてなされてもよい。

【請求項8】 前記燃料供給が、メタノールの濃度が（水に対する、あるいはメタノールガス蒸気圧での%）高陽極電圧を与えるべく増加され、同時にその場合に増加しがちな混交を低減するメタノール境界と電解質循環速度の調節を行なうようであってもよいことを特徴とする請求項8記載の燃料電池システム。

【請求項9】 電極が陽極と陰極の反応のための適当な触媒を付けた管状あ

るいは板状の多孔質全炭素電極（焼成炭素型）であってもよいことを特徴とする請求項1記載の燃料電池システム。

【請求項10】 電極がPAFCシステムに使用されるタイプのものであって、織られたカーボン（グラファイト）シートあるいはカーボンフリースあるいはカーボンファイバー母材上のスプレーされたあるいは重ねられたPTFEが結合された多孔質カーボン層であってもよいことを特徴とする請求項1記載のDMFC（燃料電池）システム。

【請求項11】 電極が、孔形成剤（例えば重炭酸）あるいは撥水接合剤（例えばPTFEあるいはPE）である活性炭素と適当な触媒と充填材の混合物とで重ねられたステンレス鋼スクリーン支持プレート（フォイル）構造であってもよいことを特徴とする請求項10記載のDMFC（燃料電池）システム。

【請求項12】 DMFC（燃料電池）の陽極を生み出すのにCARBON／PTFE／NAFIONの混合物が用いられ、かつ母材がステンレス鋼ウールであることを特徴とする請求項11記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は燃料電池システムに関し、より詳細には反応物質混交の少ない燃料電池に関する。

【0002】

(背景技術)

安価で効率的で汚染のないエネルギー源に対する需要の高まりにより種々の代替エネルギーが研究されてきた。そのような代替エネルギーの一つは電気化学的燃料電池である。そのような燃料電池は一般的には広く入手可能な燃料とオキシダントを比較的安全な副産物を生じて電気に変換する。典型的な燃料電池は燃料とオキシダントの他に二つの概ね平面的な電極（陽極と陰極）と電解質を含む。一般的には電解質は陰極と陽極の間に供給される。電極は通常は燃料とオキシダントが拡散通過できる多孔質基板で形成され、対向する表面は普通それぞれの酸化還元（レドックス）反応のための触媒で覆われている。

【0003】

レドックス反応は陽極において陽子と電子の生成物を生じる。電極はレドックス反応により生じた電子に通路を提供すべく外部負荷を介して接続される。陽極から陰極への陽子の流れに適応するために電池は通常はイオン、さらに詳細には陽子交換膜を電極間に備える。

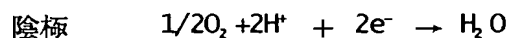
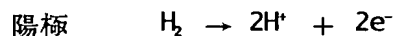
【0004】

使用時、燃料は多孔質陽極基板を通過して、酸化触媒層に接触し、そこで酸化される。陰極ではオキシダントが多孔質陰極基板を通過し、還元触媒層で還元される。これらの電池用の燃料とオキシダントは流体状態で供給され、気体または液体で構成される。燃料電池に使用可能な燃料の例は水素とメタノール等の低級アルコールである。オキシダントは普通は純粋酸素としてでも空気としてでも供給できる酸素である。

【0005】

水素燃料電池の場合、燃料水素は気体状態で供給され、以下の反応が起こる。

【0006】



【0007】

前に述べたように陽極での上記の酸化反応は結果として陽子と電子を生じる。電子は電気接続により陽極から陰極に伝導される。陽子は陽子交換膜を通して陽極から陰極に移動して酸素と反応して水を形成する。

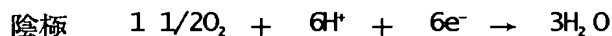
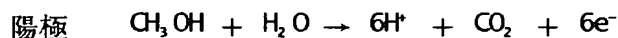
【0008】

燃料電池は「間接」か「直接」かにより分類できる。間接燃料電池の場合、普通は低級アルコールである燃料は電池に導入される前に先ず処理、または改質される。直接燃料電池では燃料は前処理されないで、システムが簡略化される。

【0009】

直接メタノール燃料電池の場合、以下の反応が生じる。

【0010】



【0011】

直接メタノール燃料電池に関して、陽子と電子の流れは上記で論じた水素燃料電池に関する流れと同じである。メタノール燃料は液体状態か蒸気状態で供給される。そのような直接燃料電池において他のタイプの燃料を使用してもよいということは知られている。そのような燃料には例えば、エタノールのような他の低級アルコールやジメトキシメタン、トリメトキシメタン、蟻酸がある。さらにオキシダントは例えば高酸素濃度溶液あるいは過酸化水素溶液を有する有機流体の形式で供給してもよい。このような直接メタノール燃料電池は米国特許第5672439号、第5874182号および第5958616号において教示されている。

【0012】

燃料電池に使用される電解質は液体でも固体でもよい。固体電解質の場合、陽子交換膜はポリマー電解質膜（PEM）としても役立ち、それにより二つの機能

を提供する。米国特許第5958616号において教示されるように、そのようなPEMは商品名NAFION(商標登録名)(E. I. du Pont de Nemours and Co.)で売られているポリ過フッ化スルホン酸膜のような過フッ化イオン交換膜の水和されたシートから成っていてもよい。

【0013】

上記のどの燃料電池においても、燃料が直接陰極に接してそこで酸化しないように、陽極と陰極の間の分離を維持することが重要である。このため陽子交換膜は燃料とオキシダントの分離器としても機能しなければならない。しかしながら既知の膜は陽子交換膜および／または固体電解質としては十分機能するけれども燃料分離器としては余り効率がよくなく、燃料電池における共通の問題は酸化に先立ち燃料が膜を通して拡散して陰極に接するときに生じる燃料混交の発生である。システムからの燃料とオキシダントとの渦流損を別にして、そのような混交は、酸化反応によって生じた電子が電極間の電流路を辿らないので、電池内に短絡回路を生じることとなる。さらに燃料混交の他の不利な点には、陰極表面の構造的変化(即ち、例えば、焼結)や燃料酸化生成物による還元触媒の汚染がある。

【0014】

この問題を解決する一つの方法は膜の多孔性を小さくして如何なる燃料も混交しないようにすることである。しかしながらこの解決策では陽子の流れも妨げられ、それにより電池の導電性の低下、従って性能低下を招く。当該技術で公知のように、燃料電池の性能は一定電流密度における電池からの出力電圧として(あるいはその逆として)定義される。従って一定電流密度における電圧が高ければ高いほど、あるいは一定電圧における電流密度が大きければ大きいほど性能はよくなる。

【0015】

上記の米国特許は燃料電池における燃料混交問題に対する種々の解決策を提供する。いずれの場合も提供された解決策はPEMの改良である。例えば米国特許第5672439と第5874182号は本質的にはラミネートされた構造を有する新しいPEMを教示し、そこではPEMは拡散通過し得る如何なる燃料をも

酸化する一つ以上の酸化触媒層を備えている。米国特許第5958616号は通り抜け得る如何なる燃料をも隔離する複数の穴を有するPEMを提供する。しかしながらそのような膜はより高価であり、それにより電池コストが上がる。

【0016】

PEMを含む電池に関連する別の問題は、陽子交換器および電解質として機能するために膜を水和された状態に維持しなければならないということである。従ってこのことは膜が乾燥しきらないようにする別の水和システムを必要とする。

【0017】

というわけで上記の燃料混交問題も、既知システムにおける他の欠陥も克服する改良された燃料電池システムに対する必要性が存在する。

【0018】

(発明の開示)

(発明を実施するための最良の形態)

一般的には本発明は如何なる燃料混交をも低減または除去するように如何なる未反応燃料をもシステムから一掃する燃料電池を供給する。ここで用いられる「燃料混交」という用語は陽極から陰極への未反応燃料の望ましくない流れを意味するつもりである。

【0019】

好ましい実施例において本発明は電池の電極（陽極と陰極）間に流れ、かつ陽極を通して拡散する如何なる未酸化燃料をも除去する役目をする循環電解質を有する燃料電池を提供する。このようにして未反応燃料は陰極に到達する前に燃料電池から除去され、それにより燃料混交を避ける。

【0020】

一つの実施例においては本発明の燃料電池は一切の未反応燃料を電池に回収する。

【0021】

本発明の一つの態様による直接メタノール燃料電池を図1に示す。図示のように燃料電池10は本質的にはその外側表面として二つの端部プレート12と14を有する平面状「サンドイッチ」からなる。端部プレートは周知のように形

成されてもよく、また当業者には知られているようにポリスルフォンのような材料あるいは他の材料から成っていてもよい。第1の端部プレート12は燃料入口16と、未反応燃料および反応生成物を開放する出口18とを備える。同様に第2の端部プレート14はオキシダント入口20と、未反応オキシダントおよび反応生成物用の出口22を備える。プレート12と14との間隙は本質的には燃料電池の反応室24から成る。

【0022】

反応室24はそれぞれ対向する表面30と32とを有する陽極26と陰極28を備える。一般的には多孔質の一对の電極を含む。電極は一般的にはプレート12と14に平行なシートを備える。電極は従来から知られているどのような方法で作られてもよく、また反応物質が通過できるように多孔質材料で形成される。例えば本発明用の電極は、カーボクロスあるいはカーボンファイバー紙の基板の上にNAFION（商標登録各）および／またはE-TEKをスプレーして形成されてもよい。他の電極は当業者には明白である。例えば種々の多孔質炭素材料を用いて磷酸燃料電池用の電極が形成されているが、そのような電極は例えば直接メタノール電池においても使用できる。典型的には多孔質炭素電極は接合されたポリテトラフッ化エチレン（PTFE）であり基本構造として炭素シートあるいは炭素フリースを有する。耐腐食性ステンレス鋼発泡体もまた基本構造として使用できる。

【0023】

図1には示さないが、電極は電池内に発生した電子の流れを伝導するために当該技術で公知のように電氣的に接続される。

【0024】

電極の対向する表面30と32のそれぞれは電池の酸化還元反応に触媒作用を及ぼす薄い触媒層（図示せず）を備える。本発明に使用される触媒は白金（Pt）、あるいはPtとルテニウム（Ru）の組合せのような広く知られた触媒のどれでもよい。当業者にはカーボンブラックや他の貴金属等のような電池用の種々の他の触媒が知られている。

【0025】

図1に示す実施例においては陽極26の表面30は陽子交換膜40を備えている。膜40は好ましくは上記のようにポリマー電解質膜（PEM）から成る。好ましい実施例においてはポリマー電解質は効率のよい水素イオン導体として作用するように、また反応過程で生じる如何なるCO₂をも中和するように酸である。他の実施例においては膜はゴアテックス（商標登録名）等のような他の広く知られたどのような材料であってもよい。

【0026】

媒質34が電極26と28の間に設けられ、それを通して電解質が流れる。一つの実施例においては図1に示すように、媒質34は電極間に配置された多孔質スペーサ材料から成る。媒質は電解質と其中で移送される反応成分のための電解質入口36と出口38を含む。好ましい実施例において使用される電解質は酸溶液であり、より好ましくは硫酸溶液から成る。

【0027】

動作時、燃料は陽極入口16を経由して電池10に供給され、酸化反応の後、生成物と未反応燃料が出口18を通してシステムから排出される。同様に、反応用のオキシダントが陰極入口20を通して導入され、還元反応による生成物が陰極出口22を通して排出される。燃料は多孔質陽極26を通して拡散し、陽極表面30に含まれる触媒層で酸化される。表面30に設けられた陽子交換膜42は陽子が陰極に向かって伝導されるのを助ける。電気接続（図示せず）により電子は陽極から外部負荷を通して陰極に伝導される。しかしながら酸化反応により生じた陽子とともに、未反応燃料があればその一部と反応生成物の一部が陽極26と膜42を通りぬけ、流体電解質流（図示せず）を含む媒質34に入る。電解質は入口36を経由して媒質に入り、出口38から出る。媒質34を通り抜けるときに電解質は如何なる未反応燃料も、またCO₂のような如何なる反応生成物も移送する。このように媒質34に含まれる電解質流は潜在的に害になる生成物と反応物質を燃料電池システムから除去し、それにより電池性能を維持する。しかしながら流体電解質は酸であるので陽極と陰極間の陽子の流れを妨げない。

【0028】

図2は本発明の別の実施例を示し、組み立てられた状態の図1の電池を示すが

、同様の数字が同様の要素を同定するために使用される。図2の電池10aにおいて、流体電解質は媒質を通して流されないで電解質流のみから成る。しかしながらそのような電池機能は図1の電池と同様である。図2はまた電極26と28間の電気接続をより明確に示す。特に陽極26は第1の導体46により外部負荷44に接続される。同様に負荷44は第2の導体48により陰極28に接続される。図2はまた図1のような電解質膜の代わりに、広く知られたマトリックス50の使用を示す。

【0029】

図3は本発明の燃料電池のさらに別の実施例を示し、図1と共通の要素が同様の数字で同定される。図3の電池10bにおいて陽極26は図1のようなPEM42を備える。しかしながらこの場合、陰極28はテフロン（商標登録名）材料からなるコーティング52を備えている。図示のように図3の電池10bは燃料に対するオキシダントの逆電流の流れを含む。酸電解質は燃料の流れと同じ方向を辿る。図3に示す実施例はまた図1の多孔質スペーサ34の代わりに流体電解質媒質としてスクリーンメッシュ53の使用を示す。

【0030】

図4は本発明の燃料電池のまた別の実施例を示す。この場合、電池10cは図3の電池と類似の構造をもっている。図1のように陽極表面30はPEMを備えている。しかしながらこの場合、陽極26に面する陰極表面54もまたPEM56を備えている。図4にも示すように流体電解質が通り抜ける媒質は多孔質炭素材料58から成る。

【0031】

図5は本発明の別の実施例を示し、電池10dはほぼ図4の構造と同じ構造をもっている。しかしながらこの場合、電池の陽極側のプレート12はオキシダント反応生成物用の出口を備えていない。その代わり、そのような生成物と未反応燃料は流体電解質流に転送され共通の出口60から出る。さらに図5の電池の陽極62は多孔質炭素基板製で、ファイバグラファイトとPt/Ru触媒を含む二相電極から成る。図4と同様に陰極はPEM56を備えている。

【0032】

図6は更に別の実施例であり、一般的には電池10eは図5の電池にいくつかの変形を行なったものから成る。先ず電池10eは二つの連続する段階で燃料混交を低減する役目をする二重溝導管64から成る流体電解質媒質を備える。さらに陽極66は所望の触媒を有する金メッキされたスクリーンから成る別の二相の構造を備える。

【0033】

図7は本発明の工程の模式図を示す。図から分るように新鮮な燃料（図示の実施例ではメタノール）は入口102からシステム100に供給される。空気等の新鮮なオキシダントは入口104からシステムに供給される。燃料は入口108を通過して混合タンク106（後で論ずる）に送られる。混合タンクの出口110は電池114の入口112に接続される。電池114は酸化反応による反応生成物を排出する出口116を含む。そのような生成物は分離器118に供給される。分離器118は如何なる未反応燃料をも分離しかつそれを新しく供給された燃料と混合する混合タンク106に転送する。分離器118に設けられた出口120は如何なる反応生成物（即ち空気、水、 CO_2 ）もシステムから排出する。

【0034】

上記のどの設計による電池においても燃料は酸化されて電子および陽子の流れを生じる。陽子流は還元反応が起こる陰極に転送される。酸化反応で生じた電子は陽極から導体113と115を経由して外部負荷111を通過して陰極に伝導される。上で議論したように本発明は如何なる燃料混交をも防止する循環電解質を電池に備える。図7に示すように電解質は貯蔵タンク122から供給され入口124を経由して電池に供給される。流れる電解質は未反応燃料と、他の反応生成物を収集し、出口126を通過して電池から出る。次に電界質流は分離器128に供給され、これは反応生成物から電解質を分離し、再生された電解質を貯蔵タンク122に戻す。分離器はまた未反応燃料を再生し、それを新鮮な燃料流入流に戻す。

【0035】

上記の利点とは別に、本発明のさらなる利点には、電池熱の消散の改善、PEMの水和、望ましくない反応生成物（例えば CO_2 ）の除去を含む。本発明では

さらに、如何なる損失触媒も回収される。

【0036】

実験例

以下の実験例が本発明の例証に使用されるが、如何なる面においてもそれに限定されないことは言うまでもない。

【0037】

1. PEMの製造

我々の研究にはN A F I O NとE - T E Kの電極 ($4 \text{ mg} / \text{cm}^2$ のP t / R uの片面のE L A T電極) を使用した。文献から独自の電極を如何に作るか、またそれらを如何に適切に準備するかの非常によいアイデアを得ることが出来る。母材は多くの場合、両面にV u l c a n X C 7 2 (30% P T F E、 $20 \sim 30 \mu \text{m}$) を有するカーボクロス (35mm) [10] である。触媒 (30~40% P T F E) として、X C 7 2で希釈したV u l c a n X C 7 2上の20% P tが使用される。端部表面にN A F I O N溶液がスプレーされ ($M = 1100 \text{ kg} / \text{kmol}$ 、約50 A、乾燥重量 $0 \sim 2.7 \text{ mg} / \text{cm}^2$)、これを10分間拡散し、 80°C で約2時間乾燥する。一つの重要な点はN A F I O Nの準備に関する。N A F I O Nが使用可能になる前に種々のステップの準備が行なわれた。即ち

* 3% H_2O_2

* 脱イオン水

* 0.5M H_2SO_4

* 脱イオン水

の中でそれぞれ1時間以上煮沸して行なわれた[10]。その後N A F I O N膜は予備乾燥しなければならない (60°C の加熱真空テーブル上で45分間)。次に触媒層は 125°C 、105気圧で120秒間膜上に熱圧着されなければならない[9] (140°C で3分間[1])。このアセンブリーは触媒作用を受けない二つのカーボクロスガス拡散裏材 (E - T E K) の間にサンドイッチされなければならない。圧着のパラメータは

* 温度 約 140°C

*圧力 約 1000 kg/cm^2

*3分間

である。

【0038】

2. 電極

使用された電極はE-T E Kにより取り寄せられた。T o r a yカーボンペーパーT G P H-120上の電極E F C Gは 4 mg/cm^2 のP t /R uの荷重を有する。取り寄せられた面積は $23 \times 23 \text{ cm}$ である。

【0039】

3. 試験結果

最初に構築されたシステムは陽極と陰極間に0.5MのH₂SO₄電解質を用いて水素と酸素で運転された。我々はシステムを加熱しなかったので温度は約20℃であった。図9は記録された電圧/電流密度曲線を示す。我々の試験装置の限界のため我々は2.5Aまでしか上げられなかったが、これは 550 mA/cm^2 に相当する。このシステムはうまく動作し、@0.35Vで 550 mA/cm^2 を供給する。

【0040】

次のステップは純酸素の代わりに空気を用いる以外は同様のシステムセットアップでU-I曲線を記録することであった。図10はそのグラフを示し、我々は@0.1Vでわずか 300 mA/cm^2 に達しただけである。純酸素の代わりに空気で運転したシステムは加圧されなければならないというのがその推論である。

【0041】

メタノールでの最初の試験に対する最良条件を得るために純酸素が再度使用された。システムセットアップは同じであるが燃料としてのメタノールのための、また電解質を循環する新しい供給システムが導入された。

【0042】

最初の実験は陽極での漏出问题があったために何ら期待出来る結果には結びつかなかった。最初に使用された材料(一種のネオプレーン)は多孔質であった。そ

こで水・アルコール溶液と高温に耐性のある特殊密封ゲル（自動車部門から得た）が使用された。そのよい点はそれが可塑性を維持し、従って無理なく電池が再度開けられることである。接触問題を避けるために陽極と陰極にある密封リングが取り外され、この特殊密封ゲルが使用された。この構成により電極と炭素コンタクトプレート間の十分な接触も確実になる。

【0043】

私は0.7と0.8の間にあるOCVを測定した。電池電圧が負荷で低下したのでU-I曲線の記録は出来なかった。

【0044】

次のステップはこのシステムのまま温度を50、60、90℃にあげることであった。結果は改善され、最初の試験を常に少しファンを用いて行なった。問題は負荷がかかると電圧が急激に低下するので（抵抗なしで測定しても）、曲線の記録がやはり不可能であったことである。メタノールの沸点が64℃であるので60℃で維持された。

【0045】

電解質のモル濃度の変更が次のステップであった。0.5、1、5、10MのH₂SO₄の混合が十分試された。改良は非常にわずかであり、従ってこの影響は無視できるというのが結論である。

【0046】

純メタノールに1、2、5および10MのMeOHも混合したが改良が得られなかった。

【0047】

我々は電解質を循環しているので高いメタノール濃度で運転できる。

次のステップは蒸気供給システムを構築することである。問題は、これらの電極はガス拡散電極であるので電池に負荷をかけたときにメタノールが微細孔に來ないことであろうと我々は考えていた。試験具内の温度は90℃であった。OCVがおおよそ0.35Vにしか達せず、電池がファンをどうにか動かすことすら出来なかった所以我々は結果を得られなかった。

【0048】

これらの実験は全て圧力をかけずになされたものであり、従って次のステップは圧力を変化させることのできるシステムを構築することである。

【0049】

本発明について特定の実施例に言及して説明したが、添付された請求の範囲にまとめられているような発明の精神と範囲を逸脱することなく種々の変形を成すことは当業者にはあたりまえのことある。

【図面の簡単な説明】

【図1】

発明の一つの実施例による直接メタノール燃料電池の展開側面断面図である。

【図2】

発明の他の実施例による直接メタノール燃料電池の側面断面図である。

【図3】

発明の他の実施例による直接メタノール燃料電池の側面断面図である。

【図4】

発明の他の実施例による直接メタノール燃料電池の側面断面図である。

【図5】

発明の他の実施例による直接メタノール燃料電池の側面断面図である

【図6】

発明の他の実施例による直接メタノール燃料電池の側面断面図である。

【図7】

発明の一つの実施例による直接メタノール燃料電池システムの模式図である。

【図8】

運転中の燃料電池の開放電流電圧（OCV）を示す図である。

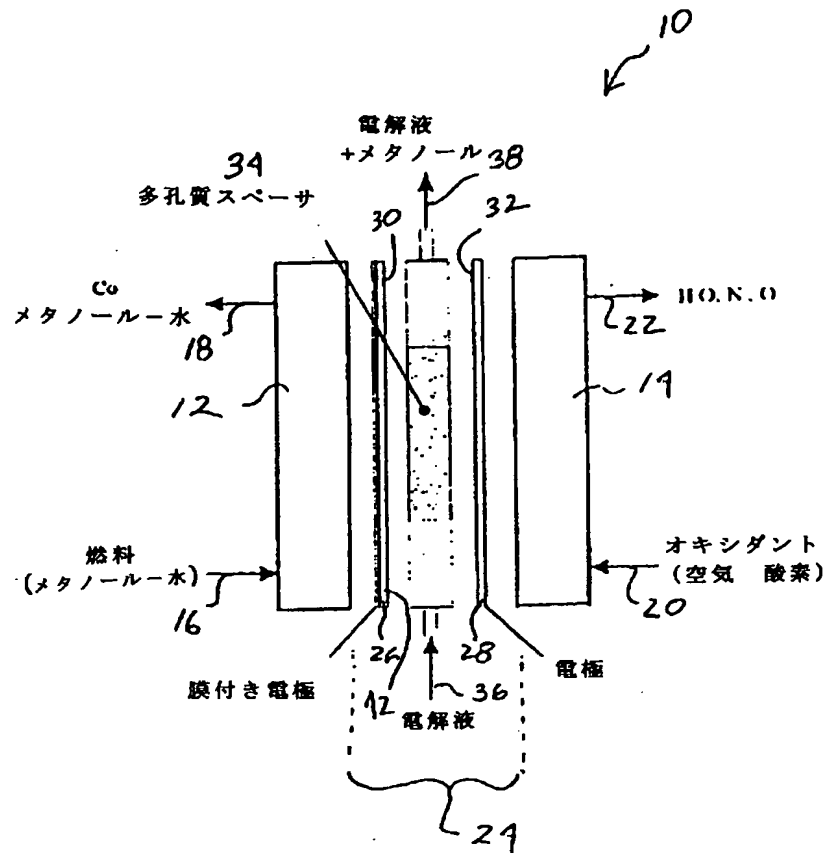
【図9】

触媒が0.5MのH₂SO₄で無加圧、20℃での水素と酸素に対する電圧／電流密度曲線を示す図である。

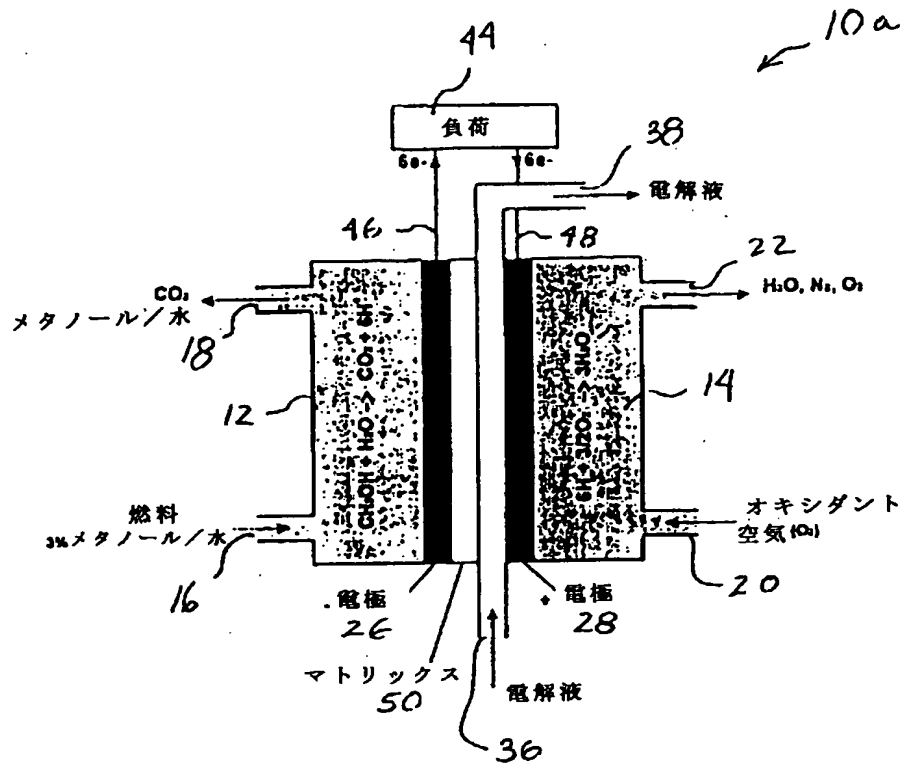
【図10】

無加圧、20℃での水素と空気に対する電圧／電流密度曲線を示す図である。

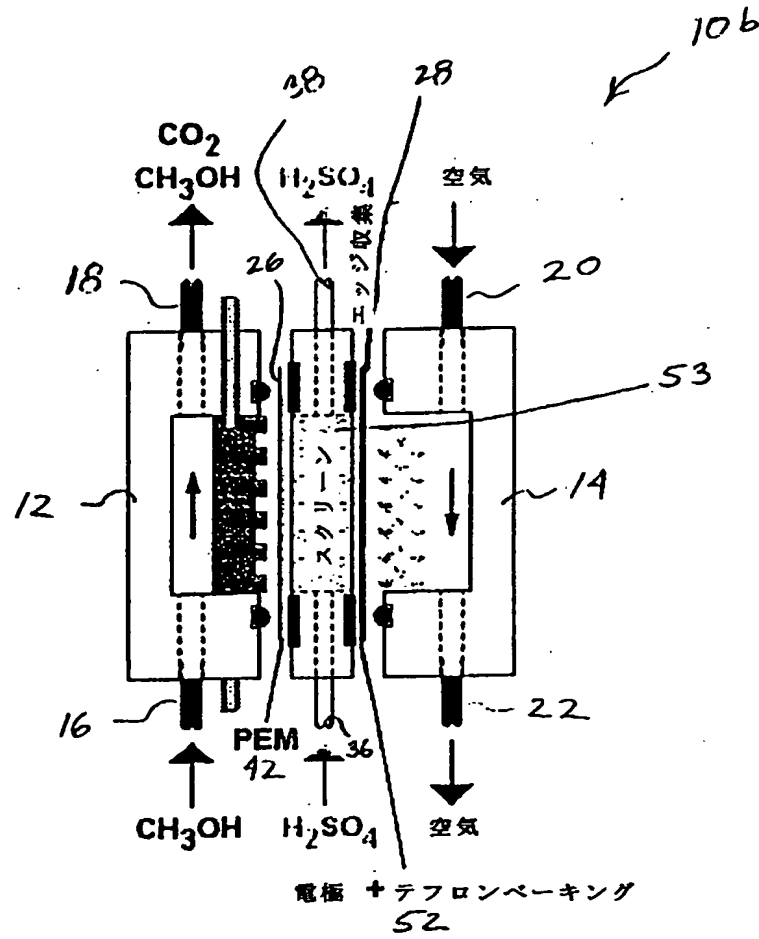
【図1】



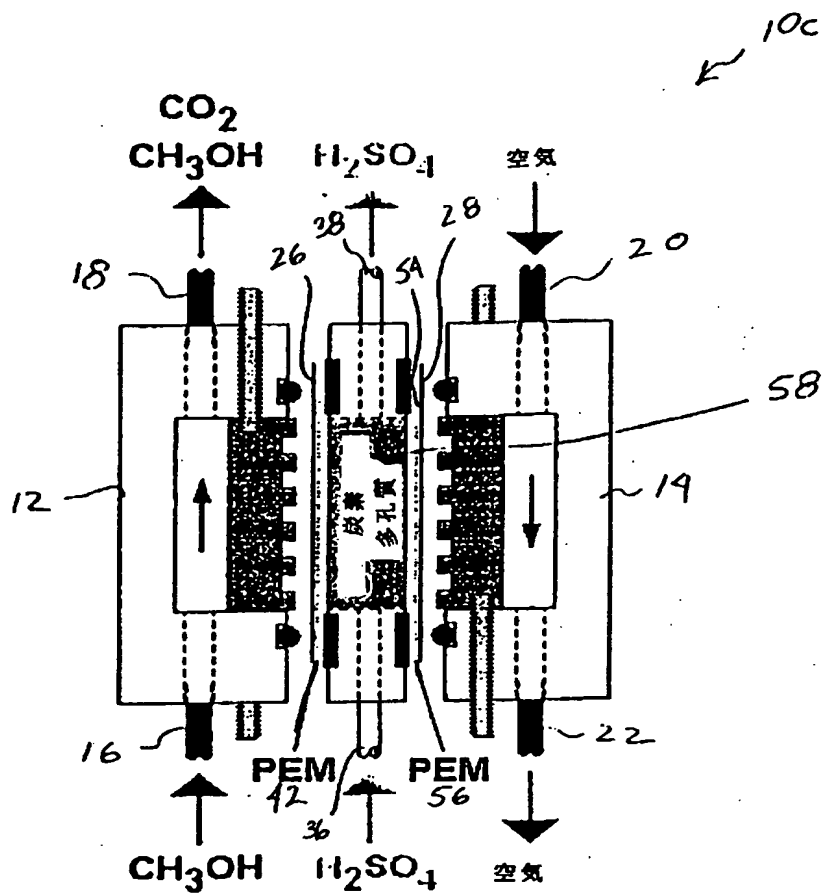
【図2】



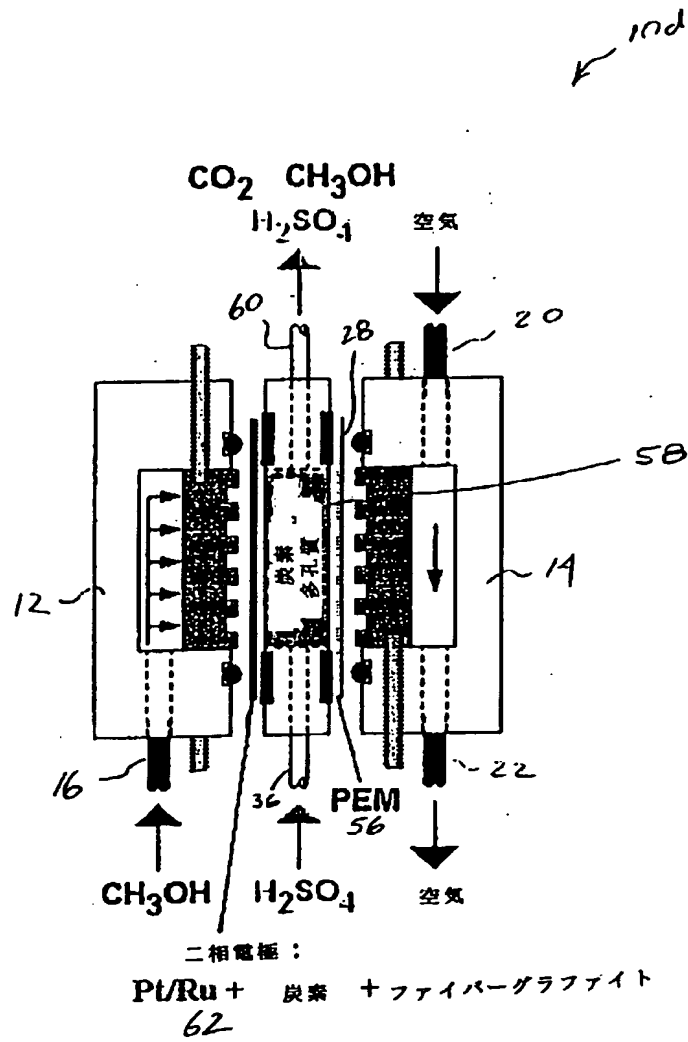
【図3】



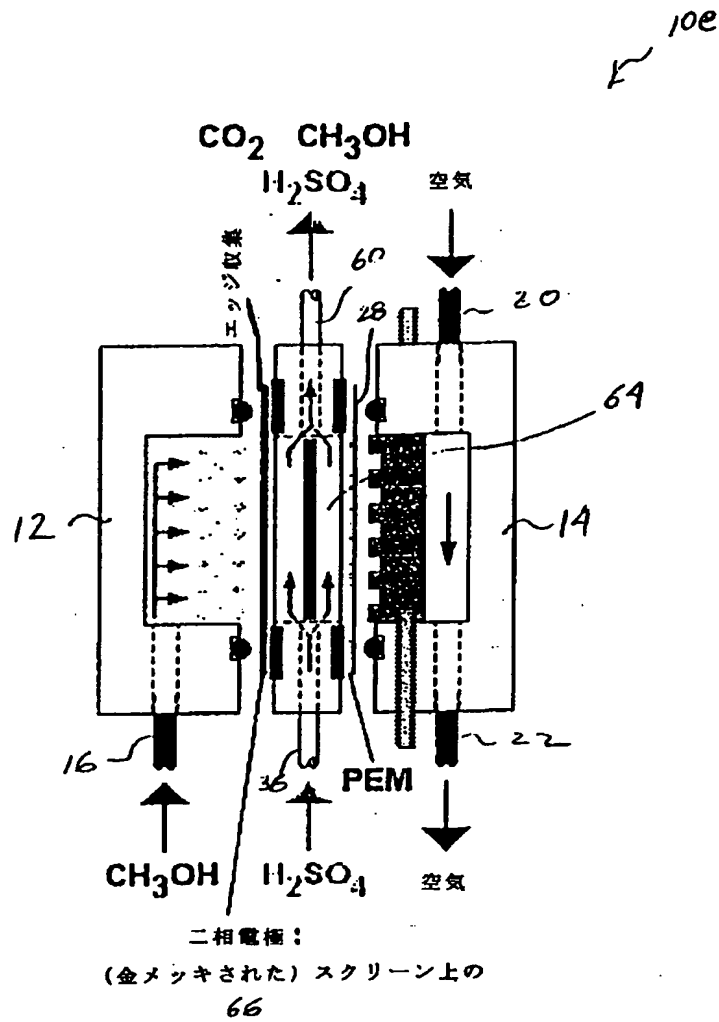
【図4】



【図5】



【図6】



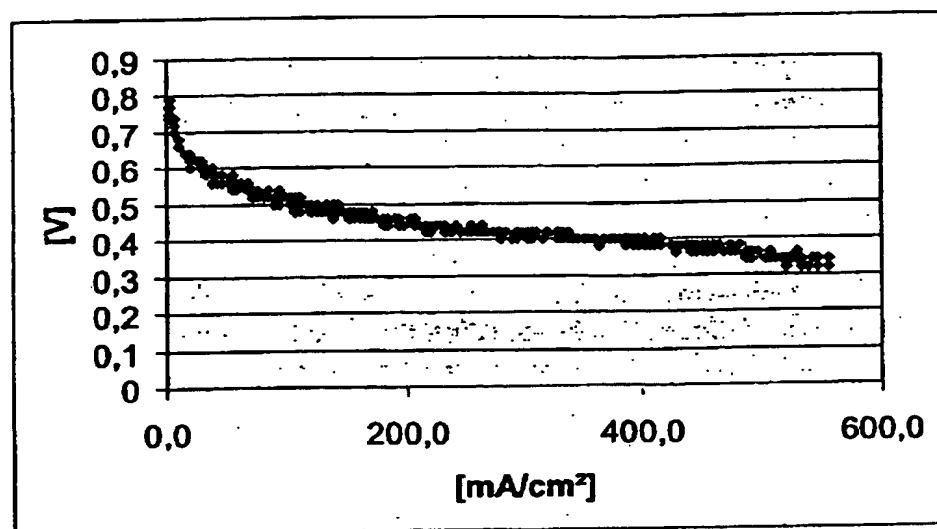
時間 [分]	OCV [V]
0	0.63
5	0.78
10	0.80
15	0.80
20	0.80
25	0.81
30	0.81
35	0.79
40	0.77
45	0.76
50	0.75
55	0.74

開始段階
電池を通して吸入された電解質

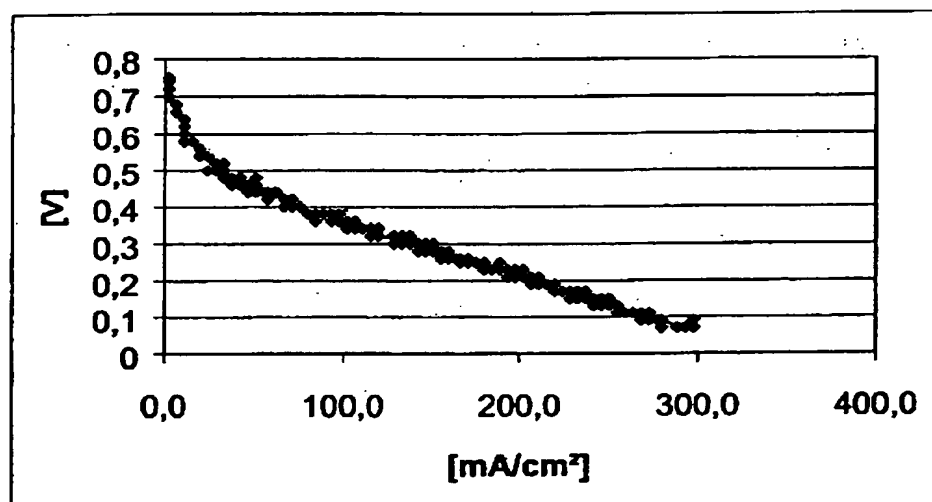
第1段階
電池を通して吸入された電解質

第2段階
電解質循環なし

【図9】



【図10】



【手続補正書】 特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】 平成14年3月1日 (2002. 3. 1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 全文

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明の名称】 循環電解質を有する直接メタノール電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料用入口と、オキシダント用入口と、前記燃料に接している陽極と、前記オキシダントに接している陰極と、電解質とを備える電気化学的燃料電池であって、前記陽極と陰極が多孔質媒質により分離され、電気的に接続されかつ対向する面を有し、前記電解質が前記陽極と前記陰極の間に流れる流れの中に供給され、前記電解質が前記多孔質媒質を通して流れる燃料電池。

【請求項2】 前記媒質が多孔質炭素材料を備える請求項1記載の燃料電池。

【請求項3】 前記媒質がスクリーンメッシュ材料を備える請求項1記載の燃料電池。

【請求項4】 前記陽極と前記陰極が多孔質材料で形成される請求項1記載の燃料電池。

【請求項5】 前記陽極と陰極が、その前記対向する面に電池の電気化学反応に触媒作用を及ぼす触媒層を含む請求項1記載の燃料電池。

【請求項6】 前記触媒層が白金、ルテニウム、白金とルテニウムの合成物、カーボンブラック、貴金属、またはその組合せから成るグループから選択された材料から構成される請求項5記載の燃料電池。

【請求項7】 前記陽極と陰極の間に配置された陽子交換膜をさらに含む請求項1記載の燃料電池。

【請求項8】 前記膜が前記陰極に対向する前記陽極の表面に設けられる請求項7記載の燃料電池。

【請求項9】 前記陽極が前記陰極に対向する表面に触媒を含み、前記触媒層が前記陽極表面と前記膜との間に配置される請求項8記載の燃料電池。

【請求項10】 前記膜が前記陽極に対向する前記陰極の表面に設けられる請求項7記載の燃料電池。

【請求項11】 前記陰極が前記陽極に対向する前記表面に触媒層を含み、前記触媒層が前記陰極表面と前記膜との間に配置される請求項9記載の燃料電池。

【請求項12】 前記電解質が7より小さいpHを有する請求項1記載の燃料電池。

【請求項13】 前記陽極がファイバグラファイトを含む多孔質炭素母材で形成される請求項4記載の燃料電池。

【請求項14】 前記陽極が金メッキされたスクリーンで形成される請求項4記載の燃料電池。

【請求項15】 前記燃料が液体あるいは蒸気の状態である請求項1記載の燃料電池。

【請求項16】 前記燃料が低級アルコールを含む請求項15記載の燃料電池。

【請求項17】 前記燃料がメタノールを含む請求項16記載の燃料電池。

【請求項18】 前記オキシダントが酸素または過酸化水素である請求項1記載の燃料電池。

【請求項19】 前記電池から流出する前記電解質をリサイクルするリサイクル手段をさらに含む請求項1記載の燃料電池。

【請求項20】 前記電解質から未反応燃料をリサイクルする手段をさらに含む請求項19記載の燃料電池。

【請求項21】 前記燃料がメタノールであり、前記リサイクル手段が蒸留ループを備える請求項20記載の燃料電池。

【請求項22】 燃料用入口と、オキシダント用入口と、前記燃料に接している陽極と、前記オキシダントに接触している陰極と、電解質とを備える電気化学燃料電池であって、前記陽極と陰極が陽子交換膜により分離され、かつ電氣的

に接続され、かつ対向する表面を有し、前記陽極と陰極が前記対向する表面のそれぞれにそれぞれ還元あるいは酸化触媒を含み、前記電解質が前記陽極と陰極の間に流れる流れの中に供給され、中を前記電解質が流れる前記陽極と前記陰極の間に配置された多孔質媒質を備える電気化学的燃料電池。

【請求項23】 前記燃料がメタノールである請求項22記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は燃料電池システムに関し、より詳細には反応物質混交の少ない燃料電池に関する。

【0002】

(背景技術)

安価で効率的で汚染のないエネルギー源に対する需要の高まりにより種々の代替エネルギーが研究されてきた。そのような代替エネルギーの一つは電気化学的燃料電池である。そのような燃料電池は一般的には広く入手可能な燃料とオキシダントを比較的安全な副産物を生じて電気に変換する。典型的な燃料電池は燃料とオキシダントの他に二つの概ね平面的な電極（陽極と陰極）と電解質を含む。一般的には電解質は陰極と陽極の間に供給される。電極は通常は燃料とオキシダントが拡散通過できる多孔質基板で形成され、対向する表面は普通それぞれの酸化還元（レドックス）反応のための触媒で覆われている。

【0003】

レドックス反応は陽極において陽子と電子の生成物を生じる。電極はレドックス反応により生じた電子に通路を提供すべく外部負荷を介して接続される。陽極から陰極への陽子の流れに適応するために電池は通常はイオン、さらに詳細には陽子交換膜を電極間に備える。

【0004】

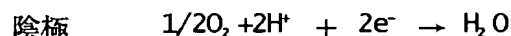
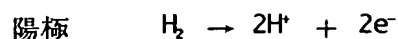
使用時、燃料は多孔質陽極基板を通過して、酸化触媒層に接触し、そこで酸化される。陰極ではオキシダントが多孔質陰極基板を通過し、還元触媒層で還元される。これらの電池用の燃料とオキシダントは流体状態で供給され、気体または

液体で構成される。燃料電池に使用可能な燃料の例は水素とメタノール等の低級アルコールである。オキシダントは普通は純粋酸素としてでも空気としてでも供給できる酸素である。

【0005】

水素燃料電池の場合、燃料水素は気体状態で供給され、以下の反応が起こる。

【0006】



【0007】

前に述べたように陽極での上記の酸化反応は結果として陽子と電子を生じる。電子は電気接続により陽極から陰極に伝導される。陽子は陽子交換膜を通して陽極から陰極に移動して酸素と反応して水を形成する。

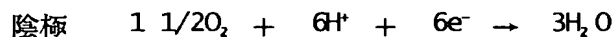
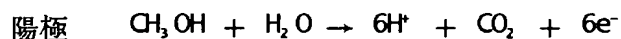
【0008】

燃料電池は「間接」か「直接」かにより分類できる。間接燃料電池の場合、普通は低級アルコールである燃料は電池に導入される前に先ず処理、または改質される。直接燃料電池では燃料は前処理されないで、システムが簡略化される。

【0009】

直接メタノール燃料電池の場合、以下の反応が生じる。

【0010】



【0011】

直接メタノール燃料電池に関して、陽子と電子の流れは上記で論じた水素燃料電池に関する流れと同じである。メタノール燃料は液体状態か蒸気状態で供給される。そのような直接燃料電池において他のタイプの燃料を使用してもよいということは知られている。そのような燃料には例えば、エタノールのような他の低級アルコールやジメトキシメタン、トリメトキシメタン、蟻酸がある。さらにオキシダントは例えば高酸素濃度溶液あるいは過酸化水素溶液を有する有機流体の形式で供給してもよい。このような直接メタノール燃料電池は米国特許第567

2439号、第5874182号および第5958616号において教示されている。

【0012】

燃料電池に使用される電解質は液体でも固体でもよい。固体電解質の場合、陽子交換膜はポリマー電解質膜（PEM）としても役立ち、それにより二つの機能を提供する。米国特許第5958616号において教示されるように、そのようなPEMは商品名NAFION（商標登録名）（E. I. du Pont de Nemours and Co.）で売られているポリ過フッ化スルホン酸膜のような過フッ化イオン交換膜の水和されたシートから成っていてもよい。

【0013】

上記のどの燃料電池においても、燃料が直接陰極に接してそこで酸化しないように、陽極と陰極の間の分離を維持することが重要である。このため陽子交換膜は燃料とオキシダントの分離器としても機能しなければならない。しかしながら既知の膜は陽子交換膜および／または固体電解質としては十分機能するけれども燃料分離器としては余り効率がよくなく、燃料電池における共通の問題は酸化に先立ち燃料が膜を通して拡散して陰極に接するときに生じる燃料混交の発生である。システムからの燃料とオキシダントとの渦流損を別にして、そのような混交は、酸化反応によって生じた電子が電極間の電流路を辿らないので、電池内に短絡回路を生じることとなる。さらに燃料混交の他の不利な点には、陰極表面の構造的変化（即ち、例えば、焼結）や燃料酸化生成物による還元触媒の汚染がある。

【0014】

この問題を解決する一つの方法は膜の多孔性を小さくして如何なる燃料も混交しないようにすることである。しかしながらこの解決策では陽子の流れも妨げられ、それにより電池の導電性の低下、従って性能低下を招く。当該技術で公知のように、燃料電池の性能は一定電流密度における電池からの出力電圧として（あるいはその逆として）定義される。従って一定電流密度における電圧が高ければ高いほど、あるいは一定電圧における電流密度が大きければ大きいほど性能はよくなる。

【0015】

上記の米国特許は燃料電池における燃料混交問題に対する種々の解決策を提供する。いずれの場合も提供された解決策はPEMの改良である。例えば米国特許第5672439と第5874182号は本質的にはラミネートされた構造を有する新しいPEMを教示し、そこではPEMは拡散通過し得る如何なる燃料をも酸化する一つ以上の酸化触媒層を備えている。米国特許第5958616号は通り抜け得る如何なる燃料をも隔離する複数の穴を有するPEMを提供する。しかしながらそのような膜はより高価であり、それにより電池コストが上がる。

【0016】

PEMを含む電池に関連する別の問題は、陽子交換器および電解質として機能するために膜を水和された状態に維持しなければならないということである。従ってこのことは膜が乾燥しきらないようにする別の水和システムを必要とする。

【0017】

というわけで上記の燃料混交問題も、既知システムにおける他の欠陥も克服する改良された燃料電池システムに対する必要性が存在する。

【0018】

(発明の開示)

(発明を実施するための最良の形態)

一般的には本発明は如何なる燃料混交をも低減または除去するように如何なる未反応燃料をもシステムから一掃する燃料電池を供給する。ここで用いられる「燃料混交」という用語は陽極から陰極への未反応燃料の望ましくない流れを意味するつもりである。

【0019】

好ましい実施例において本発明は電池の電極（陽極と陰極）間に流れ、かつ陽極を通して拡散する如何なる未酸化燃料をも除去する役目をする循環電解質を有する燃料電池を提供する。このようにして未反応燃料は陰極に到達する前に燃料電池から除去され、それにより燃料混交を避ける。

【0020】

一つの実施例においては本発明の燃料電池は一切の未反応燃料を電池に回収す

る。

【0021】

本発明の一つの態様による直接メタノール燃料電池を図1に示す。図示のように燃料電池10は本質的にはその外側表面として二つの端部プレート12と14を有する平面状「サンドイッチ」からなる。端部プレートは周知のように形成されてもよく、また当業者には知られているようにポリスルフォンのような材料あるいは他の材料から成っていてもよい。第1の端部プレート12は燃料入口16と、未反応燃料および反応生成物を開放する出口18とを備える。同様に第2の端部プレート14はオキシダント入口20と、未反応オキシダントおよび反応生成物用の出口22を備える。プレート12と14との間隙は本質的には燃料電池の反応室24から成る。

【0022】

反応室24はそれぞれ対向する表面30と32とを有する陽極26と陰極28を備える一般的には多孔質の一对の電極を含む。電極は一般的にはプレート12と14に平行なシートを備える。電極は従来から知られているどのような方法で作られてもよく、また反応物質が通過できるように多孔質材料で形成される。例えば本発明用の電極は、カーボクロスあるいはカーボンファイバー紙の基板の上にNAFION（商標登録各）および／またはE-TEKをスプレーして形成されてもよい。他の電極は当業者には明白である。例えば種々の多孔質炭素材料を用いて磷酸燃料電池用の電極が形成されているが、そのような電極は例えば直接メタノール電池においても使用できる。典型的には多孔質炭素電極は接合されたポリテトラフッ化エチレン（PTFE）であり基本構造として炭素シートあるいは炭素フリースを有する。耐腐食性ステンレス鋼発泡体もまた基本構造として使用できる。

【0023】

図1には示さないが、電極は電池内に発生した電子の流れを伝導するために当該技術で公知のように電氣的に接続される。

【0024】

電極の対向する表面30と32のそれぞれは電池の酸化還元反応に触媒作用を

及ぼす薄い触媒層（図示せず）を備える。本発明に使用される触媒は白金（Pt）、あるいはPtとルテニウム（Ru）の組合せのような広く知られた触媒のどれでもよい。当業者にはカーボンブラックや他の貴金属等のような電池用の種々の他の触媒が知られている。

【0025】

図1に示す実施例においては陽極26の表面30は陽子交換膜40を備えている。膜40は好ましくは上記のようにポリマー電解質膜（PEM）から成る。好ましい実施例においてはポリマー電解質は効率のよい水素イオン導体として作用するように、また反応過程で生じる如何なるCO₂をも中和するように酸である。他の実施例においては膜はゴアテックス（商標登録名）等のような他の広く知られたどのような材料であってもよい。

【0026】

媒質34が電極26と28の間に設けられ、それを通して電解質が流れる。一つの実施例においては図1に示すように、媒質34は電極間に配置された多孔質スペーサ材料から成る。媒質は電解質とその中で移送される反応成分のための電解質入口36と出口38を含む。好ましい実施例において使用される電解質は酸溶液であり、より好ましくは硫酸溶液から成る。

【0027】

動作時、燃料は陽極入口16を経由して電池10に供給され、酸化反応の後、生成物と未反応燃料が出口18を通してシステムから排出される。同様に、反応用のオキシダントが陰極入口20を通して導入され、還元反応による生成物が陰極出口22を通して排出される。燃料は多孔質陽極26を通して拡散し、陽極表面30に含まれる触媒層で酸化される。表面30に設けられた陽子交換膜42は陽子が陰極に向かって伝導されるのを助ける。電気接続（図示せず）により電子は陽極から外部負荷を通して陰極に伝導される。しかしながら酸化反応により生じた陽子とともに、未反応燃料があればその一部と反応生成物の一部が陽極26と膜42を通りぬけ、流体電解質流（図示せず）を含む媒質34に入る。電解質は入口36を経由して媒質に入り、出口38から出る。媒質34を通り抜けるときに電解質は如何なる未反応燃料も、またCO₂のような如何なる反応生成物も

移送する。このように媒質34に含まれる電解質流は潜在的に害になる生成物と反応物質を燃料電池システムから除去し、それにより電池性能を維持する。しかしながら流体電解質は酸であるので陽極と陰極間の陽子の流れを妨げない。

【0028】

図2は本発明の別の実施例を示し、組み立てられた状態の図1の電池を示すが、同様の数字が同様の要素を同定するために使用される。図2の電池10aにおいて、流体電解質は媒質を通して流されないで電解質流のみから成る。しかしながらそのような電池機能は図1の電池と同様である。図2はまた電極26と28間の電気接続をより明確に示す。特に陽極26は第1の導体46により外部負荷44に接続される。同様に負荷44は第2の導体48により陰極28に接続される。図2はまた図1のような電解質膜の代わりに、広く知られたマトリックス50の使用を示す。

【0029】

図3は本発明の燃料電池のさらに別の実施例を示し、図1と共通の要素が同様の数字で同定される。図3の電池10bにおいて陽極26は図1のようなPEM42を備える。しかしながらこの場合、陰極28はテフロン（商標登録名）材料からなるコーティング52を備えている。図示のように図3の電池10bは燃料に対するオキシダントの逆電流の流れを含む。酸電解質は燃料の流れと同じ方向を辿る。図3に示す実施例はまた図1の多孔質スペーサ34の代わりに流体電解質媒質としてスクリーンメッシュ53の使用を示す。

【0030】

図4は本発明の燃料電池のまた別の実施例を示す。この場合、電池10cは図3の電池と類似の構造をもっている。図1のように陽極表面30はPEMを備えている。しかしながらこの場合、陽極26に面する陰極表面54もまたPEM56を備えている。図4にも示すように流体電解質が通り抜ける媒質は多孔質炭素材料58から成る。

【0031】

図5は本発明の別の実施例を示し、電池10dはほぼ図4の構造と同じ構造をもっている。しかしながらこの場合、電池の陽極側のプレート12はオキシダン

ト反応生成物用の出口を備えていない。その代わり、そのような生成物と未反応燃料は流体電解質流に転送され共通の出口60から出る。さらに図5の電池の陽極62は多孔質炭素基板製で、ファイバークラファイトとPt/Ru触媒を含む二相電極から成る。図4と同様に陰極はPEM56を備えている。

【0032】

図6は更に別の実施例であり、一般的には電池10eは図5の電池にいくつかの変形を行なったものから成る。先ず電池10eは二つの連続する段階で燃料混交を低減する役目をする二重溝導管64から成る流体電解質媒質を備える。さらに陽極66は所望の触媒を有する金メッキされたスクリーンから成る別の二相の構造を備える。

【0033】

図7は本発明の工程の模式図を示す。図から分るように新鮮な燃料（図示の実施例ではメタノール）は入口102からシステム100に供給される。空気等の新鮮なオキシダントは入口104からシステムに供給される。燃料は入口108を通して混合タンク106（後で論ずる）に送られる。混合タンクの出口110は電池114の入口112に接続される。電池114は酸化反応による反応生成物を排出する出口116を含む。そのような生成物は分離器118に供給される。分離器118は如何なる未反燃料をも分離しかつそれを新しく供給された燃料と混合する混合タンク106に転送する。分離器118に設けられた出口120は如何なる反応生成物（即ち空気、水、CO₂）もシステムから排出する。

【0034】

上記のどの設計による電池においても燃料は酸化されて電子および陽子の流れを生じる。陽子流は還元反応が起こる陰極に転送される。酸化反応で生じた電子は陽極から導体113と115を経由して外部負荷111を通して陰極に伝導される。上で議論したように本発明は如何なる燃料混交をも防止する循環電解質を電池に備える。図7に示すように電解質は貯蔵タンク122から供給され入口124を経由して電池に供給される。流れる電解質は未反応燃料と、他の反応生成物を収集し、出口126を通して電池から出る。次に電界質流は分離器128に供給され、これは反応生成物から電解質を分離し、再生された電解質を貯蔵タン

ク122に戻す。分離器はまた未反応燃料を再生し、それを新鮮な燃料流入流に戻す。

【0035】

上記の利点とは別に、本発明のさらなる利点には、電池熱の消散の改善、PEMの水和、望ましくない反応生成物（例えばCO₂）の除去を含む。本発明ではさらに、如何なる損失触媒も回収される。

【0036】

実験例

以下の実験例が本発明の例証に使用されるが、如何なる面においてもそれに限定されないことは言うまでもない。

【0037】

1. PEMの製造

我々の研究にはNAFIONとE-TEKの電極（4mg/cm²のPt/Ruの片面のELAT電極）を使用した。文献から独自の電極を如何に作るか、またそれらを如何に適切に準備するかの非常によいアイデアを得ることが出来る。母材は多くの場合、両面にVulcan XC72（30%PTFE、20～30μm）を有するカーボクロス（35mm）〔10〕である。触媒（30～40%PTFE）として、XC72で希釈したVulcan XC72上の20%Ptが使用される。端部表面にNAFION溶液がスプレーされ（M=1100kg/kmol、約50A、乾燥重量0～2.7mg/cm²）、これを10分間拡散し、80℃で約2時間乾燥する。一つの重要な点はNAFIONの準備に係する。NAFIONが使用可能になる前に種々のステップの準備が行なわれた。即ち

* 3% H₂O₂

* 脱イオン水

* 0.5M H₂SO₄

* 脱イオン水

の中でそれぞれ1時間以上煮沸して行なわれた〔10〕。その後NAFION膜は予備乾燥しなければならない（60℃の加熱真空テーブル上で45分間）。次に

触媒層は125℃、105気圧で120秒間膜上に熱圧着されなければならない
〔9〕（140℃で3分間〔1〕）。このアセンブリーは触媒作用を受けない二
つのカーボクロスガス拡散裏材（E-T E K）の間にサンドイッチされなけれ
ばならない。圧着のパラメータは

*温度 約140℃

*圧力 約1000 kg/cm²

*3分間

である。

【0038】

2. 電極

使用された電極はE-T E Kにより取り寄せられた。T o r a yカーボンペー
パT G P H-120上の電極E F C Gは4 mg/cm²のP t/R uの荷重を有
する。取り寄せられた面積は23 x 23 cmである。

【0039】

3. 試験結果

最初に構築されたシステムは陽極と陰極間に0.5 MのH₂SO₄電解質を用
いて水素と酸素で運転された。我々はシステムを加熱しなかったので温度は約2
0℃であった。図9は記録された電圧/電流密度曲線を示す。我々の試験装置の
限界のため我々は2.5 Aまでしか上げられなかったが、これは550 mA/
cm²に相当する。このシステムはうまく動作し、@0.35 Vで550 mA/
cm²を供給する。

【0040】

次のステップは純酸素の代わりに空気を用いる以外は同様のシステムセットア
ップでU-I曲線を記録することであった。図10はそのグラフを示し、我々は
@0.1 Vでわずか300 mA/cm²に達しただけである。純酸素の代わりに
空気運転したシステムは加圧されなければならないというのがその推論である
。

【0041】

メタノールでの最初の試験に対する最良条件を得るために純酸素が再度使用さ

れた。システムセットアップは同じであるが燃料としてのメタノールのための、また電解質を循環する新しい供給システムが導入された。

【0042】

最初の実験は陽極での漏出问题があったために何ら期待出来る結果には結びつかなかった。最初に使用された材料(一種のネオプレーン)は多孔質であった。そこで水・アルコール溶液と高温に耐性のある特殊密封ゲル(自動車部門から得た)が使用された。そのよい点はそれが可塑性を維持し、従って無理なく電池が再度開けられることである。接触問題を避けるために陽極と陰極にある密封リングを取り外され、この特殊密封ゲルが使用された。この構成により電極と炭素コンタクトプレート間の十分な接触も確実にする。

【0043】

私は0.7と0.8の間にあるOCVを測定した。電池電圧が負荷で低下したのでU-I曲線の記録は出来なかった。

【0044】

次のステップはこのシステムのまま温度を50、60、90℃にあげることであった。結果は改善され、最初の試験を常に少しファンを用いて行なった。問題は負荷がかかると電圧が急激に低下するので(抵抗なしで測定しても)、曲線の記録がやはり不可能であったことである。メタノールの沸点が64℃であるので60℃で維持された。

【0045】

電解質のモル濃度の変更が次のステップであった。0.5、1、5、10MのH₂SO₄の混合が十分試された。改良は非常にわずかであり、従ってこの影響は無視できるというのが結論である。

【0046】

純メタノールに1、2、5および10MのMeOHも混合したが改良が得られなかった。

【0047】

我々は電解質を循環しているので高いメタノール濃度で運転できる。

次のステップは蒸気供給システムを構築することである。問題は、これらの電

極はガス拡散電極であるので電池に負荷をかけたときにメタノールが微細孔に來ないことであろうと我々は考えていた。試験具内の温度は90℃であった。OCVがおよそ0.35Vにしか達せず、電池がファンをどうにか動かすことすら出来なかった所以我々は結果を得られなかった。

【0048】

これらの実験は全て圧力をかけずになされたものであり、従って次のステップは圧力を変化させることのできるシステムを構築することである。

【0049】

本発明について特定の実施例に言及して説明したが、添付された請求の範囲にまとめられているような発明の精神と範囲を逸脱することなく種々の変形を成すことは当業者にはあたりまえのことある。

【0050】

上記のように本発明は、多孔質電極に含まれる触媒領域（インターフェース）中で電極反応が起こり、新しい気体供給をも行なう循環気体流中と、熱管理液体流しとしての役目もする循環電解質中で反応生成物が連続的に除去される、陽極側の液体および気体燃料と、陰極側の酸素および空気とから電気を電気化学的に生み出す燃料電池システムであって、電解質循環速度が電池中の燃料あるいは反応物質の混交勾配の確立を決定し、除去されたメタノールが蒸留ループ中で回収されることを特徴とする燃料電池システムを提供する。

【0051】

本発明の燃料電池システムにおいては分離器あるいはマトリックスが電極に取り付けられて、（陽極での）メタノール流出を減少させる、あるいは空気－電極上のメタノールの反応を最小限してもよい。さらに（陽極上の）分離器の一つがPE-膜タイプであってもよい。マトリックスあるいは分離器のバリアはアスベストのような微孔性材料から選んでもよい。

【0052】

本発明の燃料電池システムにおいては循環電解質は、中性から低酸価のpHを有する電池電解質のグループから選択される高導電性塩溶液であるこのような電解質の例にはKSCNあるいはNH₄SCN、酸性化されたK₂SO₄あるいは特

定の強有機酸（超強酸）がある。

【0053】

本発明の一つの実施例による燃料電池システムでは、電池の温度がメタノール蒸留回復ループを行なうのに十分高く（70℃以上）なければならない。

【0054】

さらに燃料供給はメタノールの水溶液あるいはメタノール蒸気として行なわれてよい。燃料供給はメタノールの濃度が（水に対する、あるいはメタノールガス蒸気圧での％）高陽極電圧を与えるべく増加され、同時にその場合に増加しがちな混交を低減するメタノール境界と電解質循環速度の調節を行なうようになされる。

【0055】

本発明の一つの実施例による燃料電池システムの電極は、陽極と陰極の反応のための適当な触媒を付けた、管状あるいは板状の多孔質全炭素電極（焼成炭素型）であってもよい。さらに電極はPAFCシステムに使用されるタイプの、織られたカーボン（グラファイト）シートあるいはカーボンフリースあるいはカーボンファイバー母材上にスプレーされるか重ねられたPTFEを結合した多孔質カーボン層であってもよい。電極は孔形成剤（例えば重炭酸）あるいは撥水接合剤（例えばPTFEあるいはPE）である活性炭素と適当な触媒と充填材の混合物とで重ねられたステンレス鋼スクリーン支持プレート（フォイル）構造でもよい。一つの実施例においてはDMFC（燃料電池）の陽極を生み出すのにCARBON/PTFE/NAFIONの混合物が用いられ、かつ母材がステンレス鋼ウールである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

発明の一つの実施例による直接メタノール燃料電池の展開側面断面図である。

【図2】

発明の他の実施例による直接メタノール燃料電池の側面断面図である。

【図3】

発明の他の実施例による直接メタノール燃料電池の側面断面図である。

【図4】

発明の他の実施例による直接メタノール燃料電池の側面断面図である。

【図5】

発明の他の実施例による直接メタノール燃料電池の側面断面図である

【図6】

発明の他の実施例による直接メタノール燃料電池の側面断面図である。

【図7】

発明の一つの実施例による直接メタノール燃料電池システムの模式図である。

【図8】

運転中の燃料電池の開放電流電圧（OCV）を示す図である。

【図9】

触媒が0.5Mの H_2SO_4 で無加圧、20℃での水素と酸素に対する電圧／電流密度曲線を示す図である。

【図10】

無加圧、20℃での水素と空気に対する電圧／電流密度曲線を示す図である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat'l Application No
PCT/CA 00/01376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M8/04 H01M8/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 04, 30 April 1999 (1999-04-30) - & JP 11 003724 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD), 6 January 1999 (1999-01-06) abstract	1-12
A	US 4 612 261 A (TSUKUI TSUTOMU ET AL) 16 September 1986 (1986-09-16) column 2, line 8 - line 35 column 2, line 38 - line 50	1,5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 June 2001		Date of mailing of the international search report 22/06/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2250 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Métais, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/CA 00/01376

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 11003724 A	06-01-1999	NONE	
US 4612261 A	16-09-1986	JP 58034574 A	01-03-1983
		JP 58035875 A	02-03-1983
		DE 3274930 D	05-02-1987
		EP 0073044 A	02-03-1983

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01M	4/96	H01M	4/96
	8/02		8/02
	8/08		8/08
	8/10		8/10
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW		
(72)発明者	ハッカー, ピクトール オーストリア グラーツ エー-8010 インフェルドガッセ 18 テクニカルユニバーシティ グラーツ		
Fターム(参考)	5H018 AA07 AS07 BB01 BB12 DD05 DD06 EE03 EE05 EE10 EE17 EE19 5H026 AA08 BB01 BB08 CX02 CX03 EE05 EE08 EE18 EE19 HH08 5H027 AA08 KK31 KK54 MM08		

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the fuel cell system which produces the electrical and electric equipment electrochemically from the liquid by the side of an anode plate and gaseous fuel, and the oxygen by the side of cathode and air. Electrode reaction occurs all over the catalyst field (interface) included in a porous electrode, and a resultant in the circulation gas style which also performs new gas supply And the fuel cell system characterized by collecting the methanols from which it was continuously removed in the circulation electrolyte which also carries out the duty as a heat control liquid style, and electrolyte circulation velocity determined establishment of the fuel in a cell, or the jumble inclination of reacting matter, and was removed in a distillation loop formation.

[Claim 2] The fuel cell system according to claim 1 characterized by attaching an eliminator or a matrix in an electrode, and decreasing a methanol outflow (on an anode plate), or making the reaction of the methanol on an air-electrode the minimum.

[Claim 3] (On an anode plate) The matrix according to claim 2 or eliminator characterized by PE-film type being sufficient as one of the eliminators.

[Claim 4] A boundary is the matrix according to claim 2 or eliminator characterized by being chosen from a detailed porous material like asbestos.

[Claim 5] the group of the battery electrolyte with which said circulation electrolyte has pH of the low acid number from neutrality, for example, KSCN, and NH -- the fuel cell system according to claim 1 characterized by being the high conductivity salting in liquid chosen from K₂SO₄ which acidified, or the specific strong organic acid (super-strong acid) 4 SCN.

[Claim 6] the fuel cell system according to claim 1 characterized by not

becoming if there is no temperature of a cell in performing a methanol distillation recovery loop formation sufficiently highly (70 degrees C or more).

[Claim 7] Fuel supply may be made as the water solution or methanol steam of a methanol.

[Claim 8] The fuel cell system according to claim 8 characterized by what performs accommodation of the methanol boundary which reduces a jumble which it is increased so that the concentration of a methanol may give high (it is % in methanol gas vapor pressure as opposed to water) plate voltage, and said fuel supply tends to increase to coincidence in that case, and electrolyte circulation velocity.

[Claim 9] The fuel cell system according to claim 1 characterized by being the tubular or tabular porosity total carbon electrode (baking carbon mold) with which the electrode attached the suitable catalyst for the reaction of an anode plate and cathode.

[Claim 10] The DMFC (fuel cell) system according to claim 1 characterized by being the porosity carbon layer with which PTFE which the spray of [on the carbon (graphite) sheet with which an electrode is the thing of the type used for a PAFC system, and was woven, carbon fleece, or a carbon fiber base material] was carried out, or was piled up was combined.

[Claim 11] The DMFC (fuel cell) system according to claim 10 characterized by an electrode being the stainless steel screen buttress plate (foil) structure piled up with the activation carbon which is a hole formation agent (for example, GCC acid) or water-repellent cement (for example, PTFE or PE), a suitable catalyst, and the mixture of a filler.

[Claim 12] The fuel cell according to claim 11 which the mixture of CARBON/PTFE/NAFION is used for producing the anode plate of DMFC (fuel cell), and is characterized by a base material being stainless steel wool yarn.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

(Technical field)

This invention relates to a fuel cell with more few reacting matter jumble in a detail about a fuel cell system.

[0002]

(Background technique)

It is cheap, and is efficient and various alternative energy has been studied by the rise of need to an energy source without contamination. One of such the alternative energy is an electrochemical fuel cell. Generally, such a fuel cell arises and changes an available large fuel and a large available oxidant into the electrical and electric equipment for a comparatively safe by-product. A typical fuel cell contains two in general superficial electrodes (anode plate and cathode) and electrolytes other than a fuel and an oxidant. Generally, an electrolyte is supplied between cathode and an anode plate. An electrode is usually formed with the porosity substrate which can carry out diffusion passage of a fuel and the oxidant, and the front face which counters is usually covered with the catalyst for each oxidation reduction (redox) reaction.

[0003]

Redox reaction produces the product of a proton and an electron in an anode plate. An electrode is connected to the electron produced by redox reaction through an external load that a path should be offered. Since it is adapted for the flow of the proton from an anode plate to cathode, ion is equipped with a cell, and it usually equips a pan with the proton exchange film inter-electrode at a detail.

[0004]

At the time of use, a fuel passes a porosity anode plate substrate, contacts an oxidation catalyst layer, and oxidizes there. In cathode, an oxidant passes a porosity cathode substrate and is returned in a reduction catalyst layer. The fuel and oxidant for these cells are supplied in the state of a fluid, and consist of a gas or a liquid. The examples of a fuel usable to a fuel cell are lower alcohol, such as hydrogen and a methanol. An oxidant is oxygen which can usually be supplied as pure oxygen or air.

[0005]

In the case of a hydrogen fuel cell, fuel hydrogen is supplied by the gaseous state and the following reactions occur.

[0006]

Anode plate $H_2 \rightarrow 2H^{++} + 2e^-$ -cathode $1/2O_2 + 2H^{++} + 2e^- \rightarrow H_2O$ [0007]

As stated above, the above-mentioned oxidation reaction in an anode plate produces a proton and an electron as a result. An electron is conducted from an anode plate to cathode by electrical connection. A proton moves to cathode from an anode plate through the proton exchange film, reacts with oxygen, and forms water.

[0008]

A fuel cell can be classified according to "indirect" and direct ["direct"]. In the case of an indirect fuel cell, the fuel which is usually lower alcohol is first processed or reformed, before being introduced into a cell. Since a fuel is not pretreated in a direct fuel cell, a system is simplified.

[0009]

In the case of a direct methanol fuel cell, the following reactions arise.

[0010]

Anode plate $CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^{++} + CO_2 + 6e^-$ -cathode $1/2O_2 + 6H^{++} + 6e^- \rightarrow 3H_2O$

[0011]

It is the same as the flow about the hydrogen fuel cell which discussed the flow of a proton and an electron above about the direct methanol fuel cell. A methanol fuel is supplied in the state of a liquid condition or a steam. It is known that the fuel for other types may be used in such a direct fuel cell. There are other lower alcohol like ethanol, dimethoxymethane and trimethoxy methane, and formic acid in such a fuel. Furthermore, an oxidant may be supplied in the form of [of having for example, a hyperoxia concentration solution or a hydrogen-peroxide solution] an organic fluid. Such a direct methanol fuel cell is taught in U.S. Pat. No. 5672439, No. 5874182, and No. 5958616.

[0012]

A liquid or a solid-state is sufficient as the electrolyte used for a fuel cell. In the case of a solid electrolyte, the proton exchange film serves also as a polymer electrolyte membrane (PEM), and, thereby, offers two functions. Such PEM may consist of the sheet with which hydration of fault fluoride ion exchange membrane like the Pori fault fluoride sulfonic acid film currently sold at the trade name NAFION (trademark library-name) (E. I. du Pont de Nemours and Co.) was carried out so that it may be taught in U.S. Pat. No. 5958616.

[0013]

In every above-mentioned fuel cell, it is important to maintain separation between an anode plate and cathode so that a fuel may not oxidize in contact with direct heated cathode there. For this reason, the proton exchange film must function also as an eliminator of a fuel and an oxidant. However, although the known film functions enough as the proton exchange film and/or a solid electrolyte, it is generating of a fuel jumble produced when a fuel diffuses the common problem in a fuel cell with effectiveness not sufficient [so] through the film in advance of oxidation and cathode is touched as a fuel eliminator. Vortex loss with the fuel from a system and an oxidant is set aside, and since the electron produced by oxidation reaction does not follow an inter-electrode current path, such a jumble will produce a short circuit in a cell. Furthermore, other disadvantageous points of a fuel jumble have structural change (namely, sintering) of a cathode surface, and contamination of the reduction catalyst by the fuel oxidation product.

[0014]

The one approach of solving this problem is making membranous porosity small and making it any fuels not mixed up. However, with this solution, the flow of a proton is also barred and this causes the conductive fall of a cell, therefore degradation. the engine performance of a fuel cell is defined by the technique concerned as reverse or -- the -- as output voltage from the cell in fixed current density so that it may be well-known. Therefore, the engine performance becomes better, so that the electrical potential difference in fixed current density is high, or as the current density in a fixed electrical potential difference is large.

[0015]

The above-mentioned United States patent offers the various solutions over the fuel jumble problem in a fuel cell. The solution for which it was provided in any case is amelioration of PEM. For example, new PEM which has the as essentially [No. 5874182] as United States patent 5672439th laminated structure was taught, and PEM is equipped with one or more oxidation catalyst layers which oxidize any fuels which can carry out diffusion passage there. U.S. Pat. No. 5958616 offers PEM which has two or more holes which isolate any fuels which can pass. However, such film is more expensive and, thereby, cell cost goes up it.

[0016]

In order to function as a proton exchanger and an electrolyte, I hear that another problem relevant to the cell containing PEM must maintain the film in the condition that hydration was carried out, and there is. Therefore, this needs another hydration system it is made for the film

to have not dried.

[0017]

The need of receiving the improved fuel cell system which conquers the above-mentioned fuel jumble problem and other defects in a known system by the reason for saying exists.

[0018]

(Indication of invention)

(The best gestalt for inventing)

Generally, this invention supplies the fuel cell which sweeps away any unreacted fuels from a system so that any fuel jumble may be reduced or removed. The vocabulary "a fuel jumble" used here plans to mean the flow which is not desirable as for the unreacted fuel from an anode plate to cathode.

[0019]

The fuel cell which has the circulation electrolyte which carries out the duty which removes any non-oxidized fuels which this invention flows between the electrodes (an anode plate and cathode) of a cell in a desirable example, and are diffused through an anode plate is offered. Thus, before an unreacted fuel arrives at cathode, it is removed from a fuel cell, and thereby, it avoids a fuel jumble.

[0020]

In one example, the fuel cell of this invention collects all unreacted fuels on a cell.

[0021]

The direct methanol fuel cell by one mode of this invention is shown in drawing 1. A fuel cell 10 essentially consists of plane "sandwiches which have two edge plates 12 and 14 as the outside front face" like illustration. The edge plate may consist of the ingredient or other ingredients like polysulfone as it may be formed as everyone knows and known by this contractor. The 1st edge plate 12 is equipped with the fuel inlet port 16 and the outlet 18 which opens an unreacted fuel and a resultant. The 2nd edge plate 14 is similarly equipped with the oxidant inlet port 20 and the outlet 22 for an unreacted oxidant and resultants. The gap with plates 12 and 14 essentially consists of the reaction chamber 24 of a fuel cell.

[0022]

A reaction chamber 24 contains the electrode of a porous pair in the general target having the anode plate 26 which has the front faces 30 and 32 which counter, respectively, and cathode 28. Generally an electrode is equipped with a sheet parallel to plates 12 and 14. An electrode is formed with a porous material so that it may be made by

what kind of approach learned from the former and reacting matter can be passed. For example, on the substrate of a carbon cross or carbon fiber paper, the electrode for this inventions carries out the spray of NAFION (*****) and/or E-TEK, and may be formed. Other electrodes are clear to this contractor. For example, although the electrode for phosphoric acid fuel cells is formed using various porous carbon ingredients, such an electrode can be used also for example, in a direct methanol cell. Typically, a porous carbon electrode is joined poly tetrapod fluoride ethylene (PTEF), and has a carbon sheet or carbon fleece as basic structure. Corrosion resistance stainless steel foam can also be used as basic structure.

[0023]

Although not shown in drawing 1 , an electrode is electrically connected with the technique concerned so that it may be well-known, in order to conduct the flow of the electron generated in the cell.

[0024]

Each of the front faces 30 and 32 where an electrode counters is equipped with the thin catalyst bed (not shown) which exerts a catalysis on the oxidation reduction reaction of a cell. Any of a catalyst like the combination of platinum (Pt), or a Pt and a ruthenium (Ru) known widely is sufficient as the catalyst used for this invention. Other various catalysts for cells, such as carbon black and other noble metals, are known by this contractor.

[0025]

In the example shown in drawing 1 , the front face 30 of an anode plate 26 is equipped with the proton exchange film 40. The film 40 consists of a polymer electrolyte membrane (PEM) as mentioned above preferably. the hydrogen ion efficient [a polymer electrolyte] in a desirable example -- it is an acid, as it acts as a conductor, and as any COs2 produced in a reaction process are neutralized. It may set in other examples and the film may be what kind of ingredient of others, such as GOATEKKUSU (trademark library-name), known widely.

[0026]

A medium 34 is formed among electrodes 26 and 28, and an electrolyte flows through it. As one example is shown in drawing 1 , a medium 34 consists of the porosity spacer ingredient arranged inter-electrode. A medium includes an electrolyte, the electrolyte inlet port 36 for the reaction component transported in it, and an outlet 38. The electrolyte used in a desirable example is an acid solution, and consists of a sulfuric-acid solution more preferably.

[0027]

At the time of actuation, a fuel is supplied to a cell 10 via the anode plate inlet port 16, and a product and an unreacted fuel are discharged from a system through an outlet 18 after oxidation reaction. Similarly, the oxidant for a reaction is introduced through the cathode inlet port 20, and the product by the reduction reaction is discharged through the cathode outlet 22. A fuel is diffused through the porosity anode plate 26, and oxidizes by the catalyst bed contained on the anode plate front face 30. It helps for a proton to conduct the proton exchange film 42 prepared in the front face 30 toward cathode. An electron is conducted from an anode plate to cathode through an external load by electrical connection (not shown). However, if there is an unreacted fuel with the proton produced by oxidation reaction, the part and part of a resultant will pass through an anode plate 26 and the film 42, and it will go into the medium 34 containing a fluid electrolyte style (not shown). An electrolyte goes into a medium via an inlet port 36, and comes out from an outlet 38. When passing through a medium 34, an electrolyte transports any unreacted fuels and any resultants like CO₂. Thus, the electrolyte style contained in a medium 34 removes the product and reacting matter which become damage potentially from a fuel cell system, and, thereby, maintains the cell engine performance. However, since a fluid electrolyte is an acid, it does not bar the flow of the proton between an anode plate and cathode.

[0028]

Although drawing 2 shows another example of this invention and shows the cell of drawing 1 in the condition of having been assembled, in order that the same figure may identify the same element, it is used. In cell 10a of drawing 2, a fluid electrolyte consists only of an electrolyte style without passing through a medium. However, such a cell function is the same as that of the cell of drawing 1. Drawing 2 shows the electrical connection between an electrode 26 and 28 more clearly again. Especially the anode plate 26 is connected to the external load 44 by the 1st conductor 46. A load 44 is similarly connected to cathode 28 by the 2nd conductor 48. Instead of an electrolyte membrane like [again] drawing 1, drawing 2 shows use of the matrix 50 known widely.

[0029]

Drawing 3 shows still more nearly another example of the fuel cell of this invention, and is identified in a figure with same drawing 1 and common element. An anode plate 26 is equipped with PEM42 like drawing 1 in cell 10b of drawing 3. However, cathode 28 is equipped with the coating 52 which consists of a Teflon (trademark library-name) ingredient in this case. Cell 10b of drawing 3 includes the flow of the

reverse current of the oxidant to a fuel like illustration. An acid electrolyte follows the same direction as the flow of a fuel. The example shown in drawing 3 shows use of the screen mesh 53 as a fluid electrolyte medium instead of the porosity spacer 34 of drawing 1 again.

[0030]

Drawing 4 shows another example of the fuel cell of this invention again. In this case, cell 10c has structure similar to the cell of drawing 3 R> 3. The anode plate front face 30 is equipped with PEM like drawing 1 . However, the cathode surface 54 which faces an anode plate 26 in this case is also equipped with PEM56. The medium through which a fluid electrolyte passes as shown also in drawing 4 consists of the porous carbon ingredient 58.

[0031]

Drawing 5 shows another example of this invention, and 10d of cells has the almost same structure as the structure of drawing 4 . However, the plate 12 by the side of the anode plate of a cell is not equipped with the outlet for oxidant resultants in this case. Instead, such a product and an unreacted fuel are transmitted in the style of a fluid electrolyte, and come out from the common outlet 60. Furthermore, the anode plate 62 of the cell of drawing 5 is a product made from a porous carbon substrate, and consists of a two phase electrode including fiber graphite and a Pt/Ru catalyst. Cathode is equipped with PEM56 like drawing 4 .

[0032]

Drawing 6 is still more nearly another example and, generally cell 10e consists of what performed some deformation on the cell of drawing 5 . the duplex slot which carries out the duty with which cell 10e reduces a fuel jumble in two continuous phases first -- it has the fluid electrolyte medium which consists of a conduit 64. Furthermore, an anode plate 66 is equipped with the structure of another two phase which consists of the gold-plated screen which has a desired catalyst.

[0033]

Drawing 7 shows the mimetic diagram of the process of this invention. As shown in drawing, a fresh fuel (the example of illustration methanol) is supplied to a system 100 from an inlet port 102. Fresh oxidants, such as air, are supplied to a system from an inlet port 104. A fuel is sent to a mixing tank 106 (it discusses later) through an inlet port 108. The outlet 110 of a mixing tank is connected to the inlet port 112 of a cell 114. A cell 114 includes the outlet 116 which discharges the resultant by oxidation reaction. Such a product is supplied to an eliminator 118. An eliminator 118 is transmitted to the mixing tank 106 mixed with the

fuel to which any **** fuels were divided into and it was supplied newly. The outlet 120 established in the eliminator 118 discharges any resultants (namely, air, water, CO₂) from a system.

[0034]

Also in the cell by which above-mentioned design, a fuel oxidizes and produces the flow of an electron and a proton. A proton style is transmitted to the cathode where a reduction reaction occurs. The electron produced in oxidation reaction is conducted from an anode plate to cathode through the external load 111 via conductors 113 and 115. As argued in the top, this invention equips a cell with the circulation electrolyte which prevents any fuel jumble. As shown in drawing 7, an electrolyte is supplied from a storage tank 122 and supplied to a cell via an inlet port 124. The flowing electrolyte collects an unreacted fuel and other resultants, and comes out of a cell through an outlet 126. Next, the nature style of electric field is supplied to an eliminator 128, and this separates an electrolyte from a resultant and returns the reproduced electrolyte to a storage tank 122. An eliminator reproduces an unreacted fuel again and returns it in the style of [fresh] a fuel inflow.

[0035]

Apart from the above-mentioned advantage, the improvement of the dissipation of cell heat, the hydration of PEM, and removal of the resultant (for example, CO₂) which is not desirable are included in the further advantage of this invention. In this invention, any loss catalysts are collected further.

[0036]

Example of an experiment Although the following examples of an experiment are used for the illustration of this invention, it cannot be overemphasized that it is not limited to it in any fields.

[0037]

1. Manufacture of PEM The electrode (ELAT electrode of one side of Pt/Ru of 4mg/cm²) of NAFION and E-TEK was used for our research. The very good idea of how an original electrode is made from reference and how to prepare them appropriately can be obtained. In many cases, a base material is Vulcan to both sides. It is the carbon cross (35mm) [10] which has XC72 (30%PTFE, 20-30 micrometers). As a catalyst (30 - 40%PTFE), 20%Pt on VulcanXC72 diluted with XC72 is used. The spray of the NAFION solution is carried out to an edge front face (M=1100 kg/kmol, about 50A, dry weight 0 - 2.7 mg/cm²), this is diffused for 10 minutes, and it dries at 80 degrees C for about 2 hours. One important point is related to preparation of NAFION. Before NAFION became usable,

preparations of various steps were made. namely, -- *3%H₂O₂ * deionized water *0.5M H₂SO₄ [10] performed by boiling for 1 hour or more, respectively in * deionized water. Predrying of the NAFION film must be carried out after that (on a 60-degree C heating vacuum table for 45 minutes). Next, thermocompression bonding of the catalyst bed must be carried out on the 120-second mesenteriolum with 125 degrees C and 105 atmospheric pressures [9] (being 140 degrees C for 3 minutes [1]). This assembly must be sandwiched between two carbon cross gaseous diffusion backing (E-TEK) which does not receive a catalysis. Parameter of sticking by pressure * temperature About 140 degrees C * pressure About 1000kg/cm² It is for [*] 3 minutes.

[0038]

2. Electrode The used electrode was able to be ordered by E-TEK. The electrode EFCG on Toray carbon paper TGPH-120 has the load of Pt/Ru of 4 mg/cm². The area which was able to be ordered is 23x23cm.

[0039]

3. Test result The system built first used H₂SO₄ electrolyte of 0.5M between an anode plate and cathode, and was operated with hydrogen and oxygen. Since we did not heat a system, temperature was about 20 degrees C. Drawing 9 shows the recorded electrical potential difference / current density curve. we raise only to 2.5A for the limitation of our testing device -- having -- although there was nothing, this is equivalent to 550 mA/cm². This system operates well and supplies 550 mA/cm² by @0.35V.

[0040]

The following step was recording a U-I curve by the same system setup except using air instead of pure oxygen. Drawing 10 showed the graph and we only reached only 300 mA/cm² in @0.1V. It is the inference that the system operated with air instead of pure oxygen must be pressurized.

[0041]

In order to acquire the best conditions over the trial of the beginning in a methanol, pure oxygen was used again. Although the system setup was the same, the new distribution system with which it circulates through an electrolyte since it is a methanol as a fuel was introduced.

[0042]

Since the first experiment had an exsorption problem in an anode plate, it was not connected with a result expectable in any way. The ingredient (a kind of neo plane) used first was porosity. Then, the special seal gel (it obtained from the automobile section) which has resistance in water and an alcoholic solution, and an elevated temperature was used. The good point is that it maintains plasticity, therefore a cell can

open again reasonable. In order to avoid a contact problem, the seal O ring in an anode plate and cathode was removed, and this special seal gel was used. Sufficient contact between an electrode and a carbon contact plate also becomes certain by this configuration.

[0043]

I measured OCV between 0.7 and 0.8. Since cell voltage fell by the load, record of a U-I curve was not completed.

[0044]

The following step was raising temperature to 50 and 60 or 90 degrees C with this system. It has been improved and the result always performed the first trial using the fan for a while. Since an electrical potential difference will fall rapidly if a problem requires a load, curved record is were impossible too (even if it measures without resistance). Since the boiling point of a methanol was 64 degrees C, it was maintained at 60 degrees C.

[0045]

Modification of electrolytic mol concentration was the following step. 0. Mixing of H₂SO₄ of 5, 1, 5, and 10M was tried enough. Amelioration is very slight, therefore it is a conclusion that this effect can be disregarded.

[0046]

Amelioration was not obtained although MeOH of 1, 2, 5, and 10M was also mixed to the pure methanol.

[0047]

Since we circulate through an electrolyte, we can operate by high methanol concentration.

The following step is building a steamy distribution system. We thought that the problem was probably that a methanol does not come to micropore when a load is covered over a cell, since these electrodes are gas diffusion electrodes. The temperature in a trial implement was 90degree-C>. OCV reached only about 0.35 V, and since it was not even completed that a cell moves a fan somehow or other, we were not able to obtain a result.

[0048]

All of these experiments are made, without putting a pressure, therefore the following step is building the system to which a pressure's can be changed.

[0049]

It is thing **** natural to this contractor to accomplish various deformation, without deviating from pneuma and range of invention which are summarized to the attached claim, although the specific example was

mentioned and this invention was explained.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]

It is the expansion side-face sectional view of the direct methanol fuel cell by one example of invention.

[Drawing 2]

It is the side-face sectional view of the direct methanol fuel cell by other examples of invention.

[Drawing 3]

It is the side-face sectional view of the direct methanol fuel cell by other examples of invention.

[Drawing 4]

It is the side-face sectional view of the direct methanol fuel cell by other examples of invention.

[Drawing 5]

It is the side-face sectional view of the direct methanol fuel cell by other examples of invention. [Drawing 6]

It is the side-face sectional view of the direct methanol fuel cell by other examples of invention.

[Drawing 7]
 It is the mimetic diagram of the direct methanol fuel cell system by one example of invention.

[Drawing 8]

It is drawing showing the release current electrical potential difference (OCV) of the fuel cell under operation.

[Drawing 9]

A catalyst is drawing showing the electrical potential difference / current density curve to non-energized, and 20-degree C hydrogen and oxygen by H₂SO₄ which is 0.5M.

[Drawing 10]

It is drawing showing the electrical potential difference / current density curve to non-energized, and 20-degree C hydrogen and air.

[Translation done.]

* NOTICES *

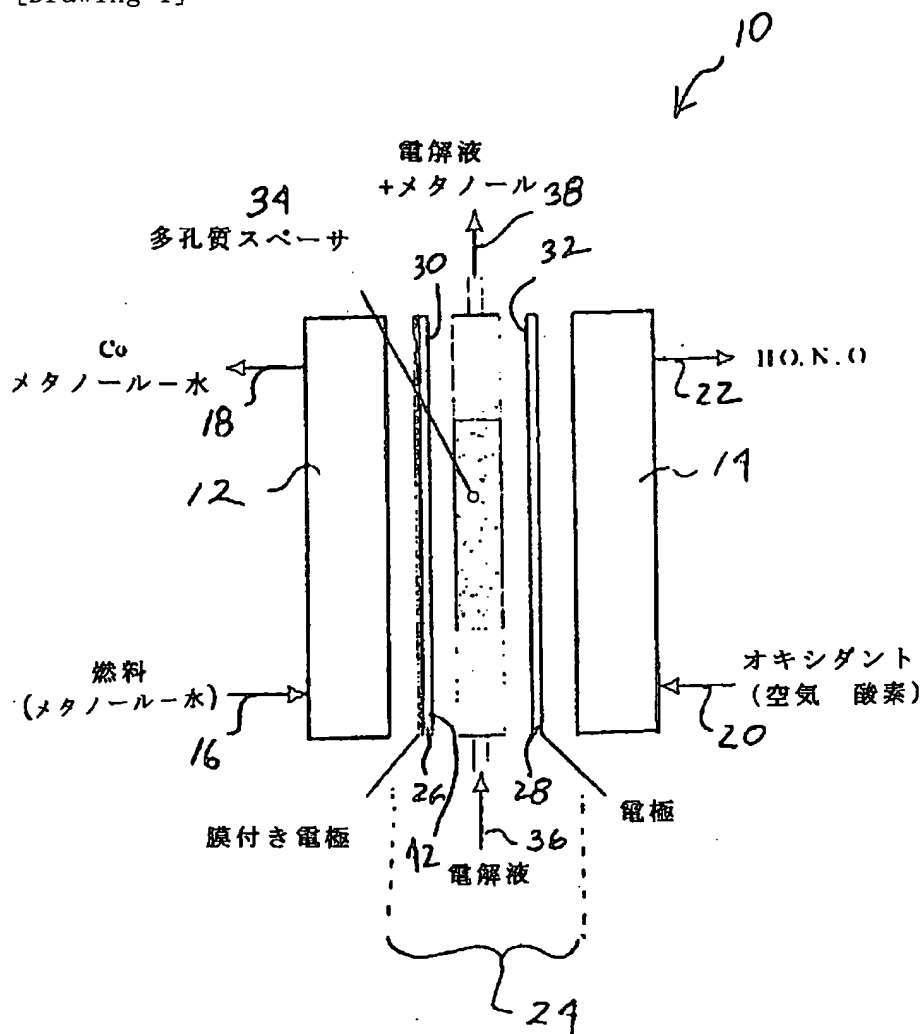
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

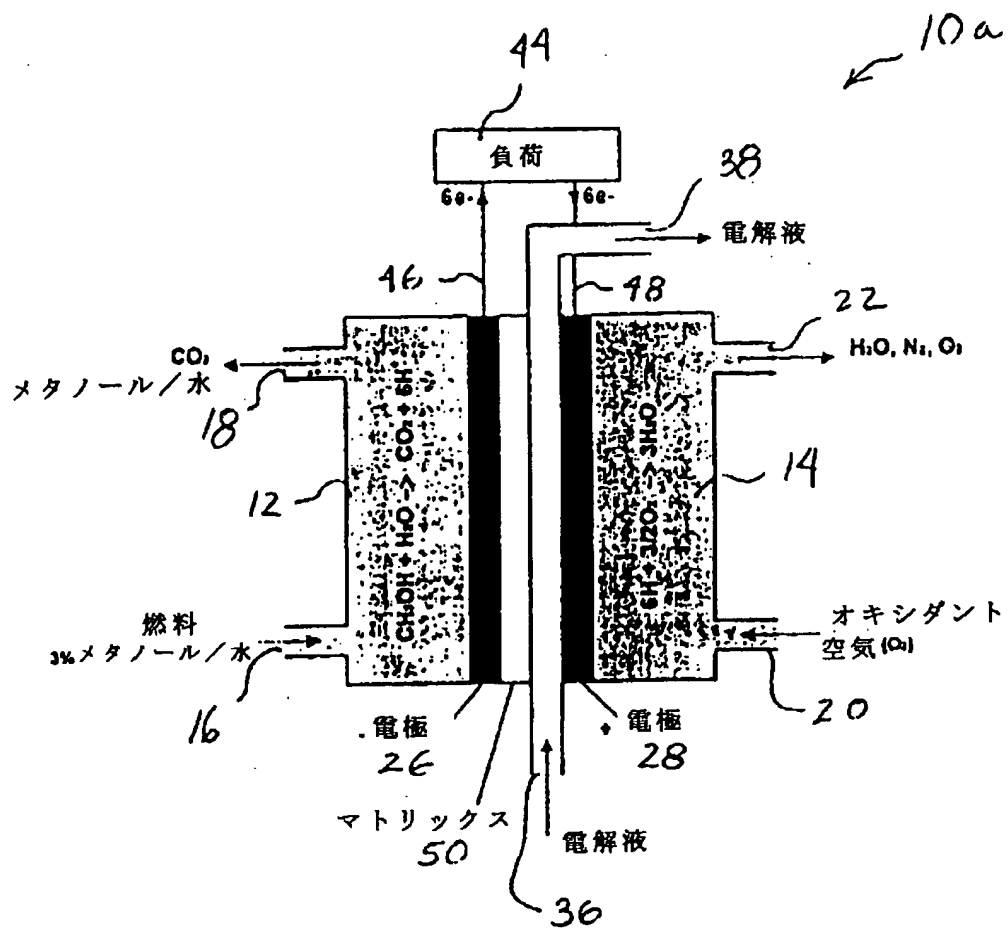
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

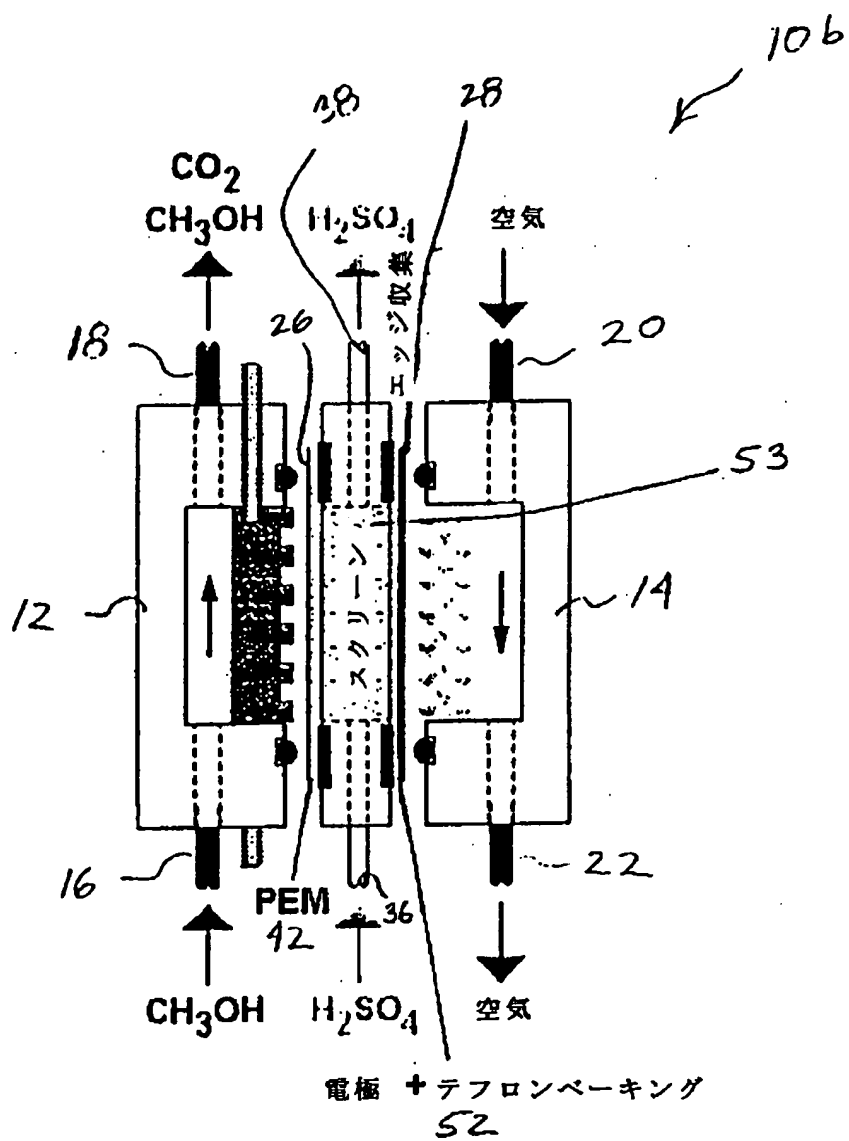
[Drawing 1]



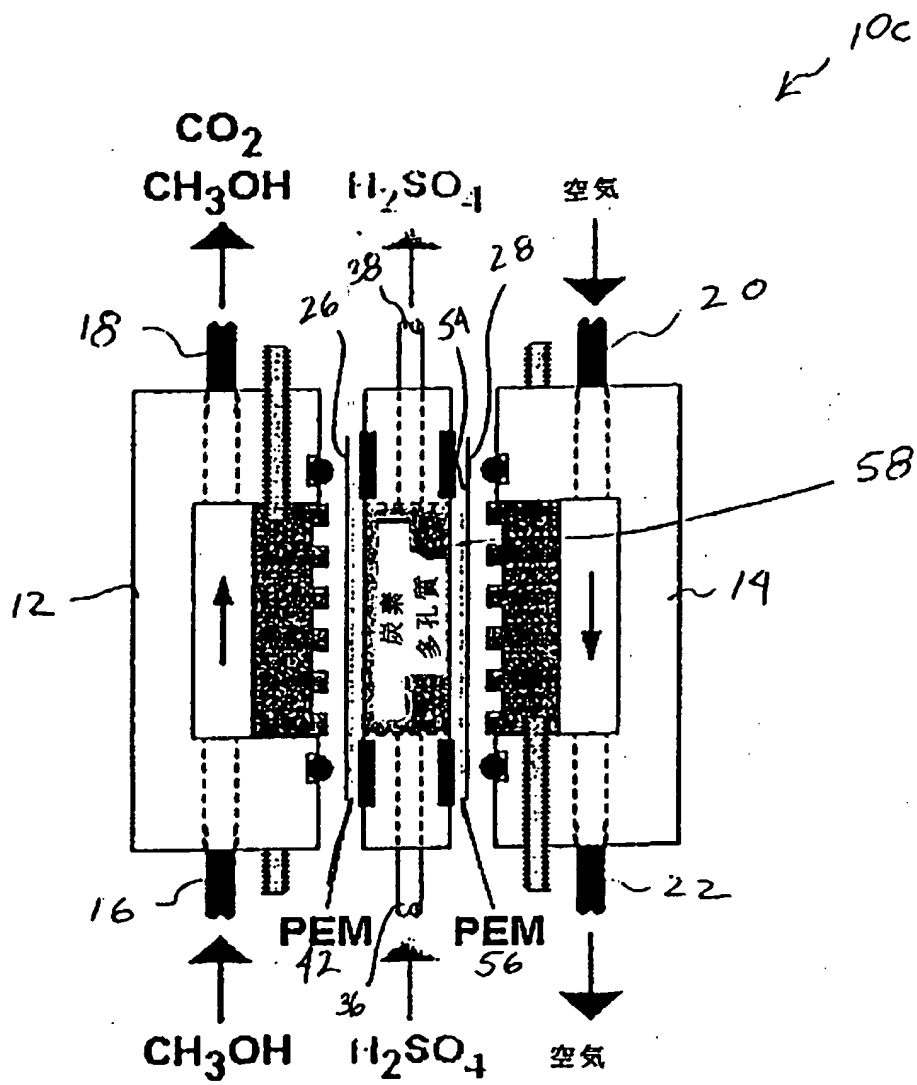
[Drawing 2]



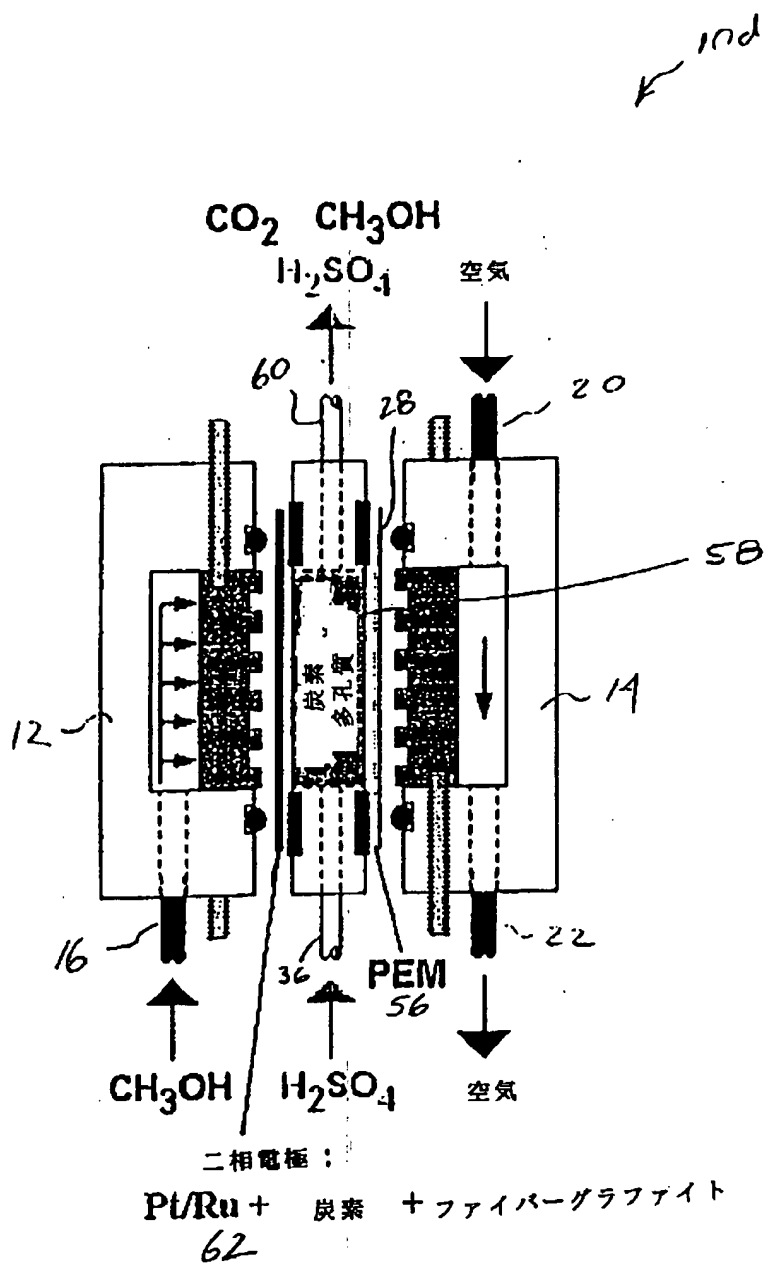
[Drawing 3]



[Drawing 4]

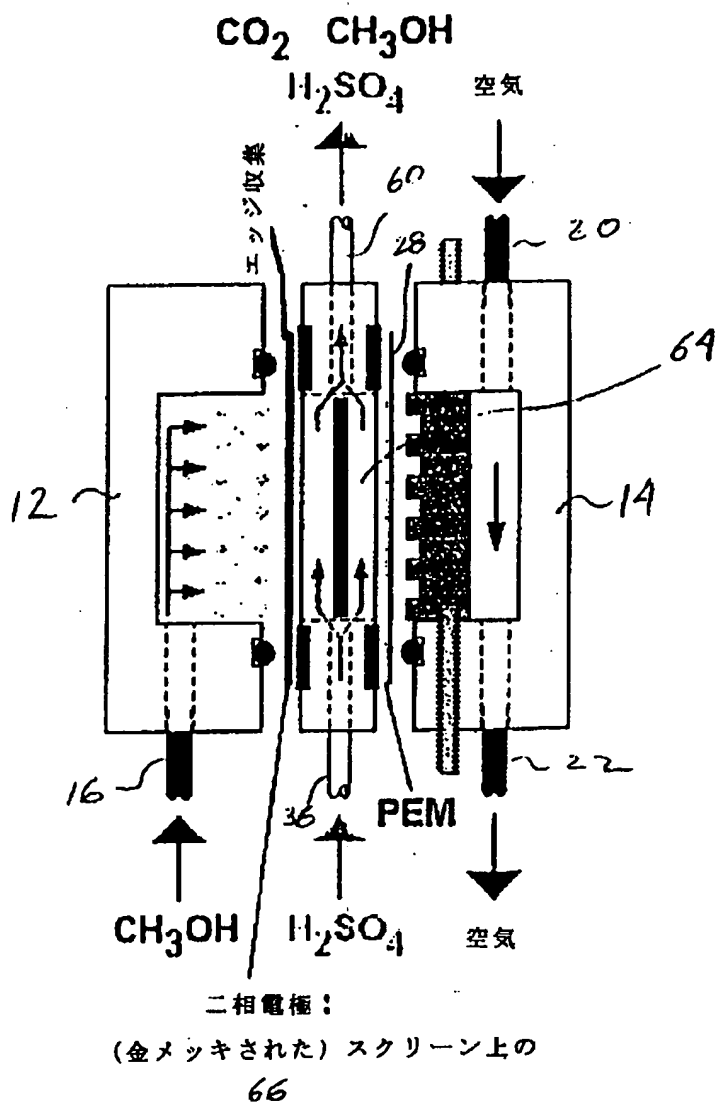


[Drawing 5]

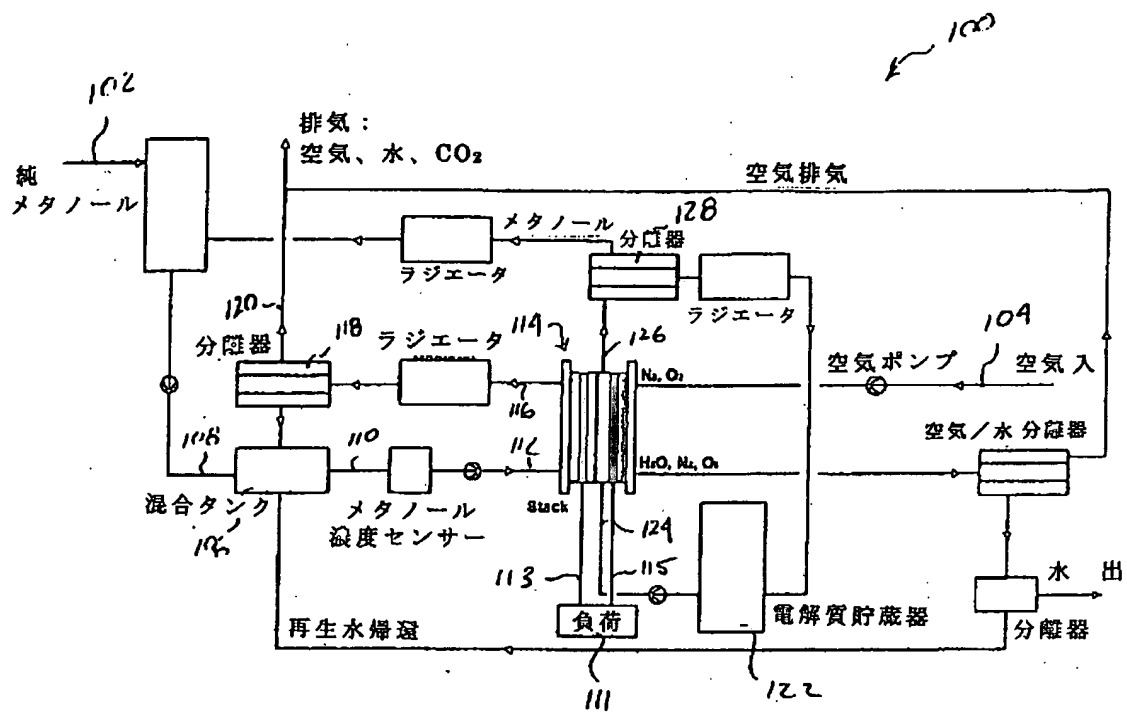


[Drawing 6]

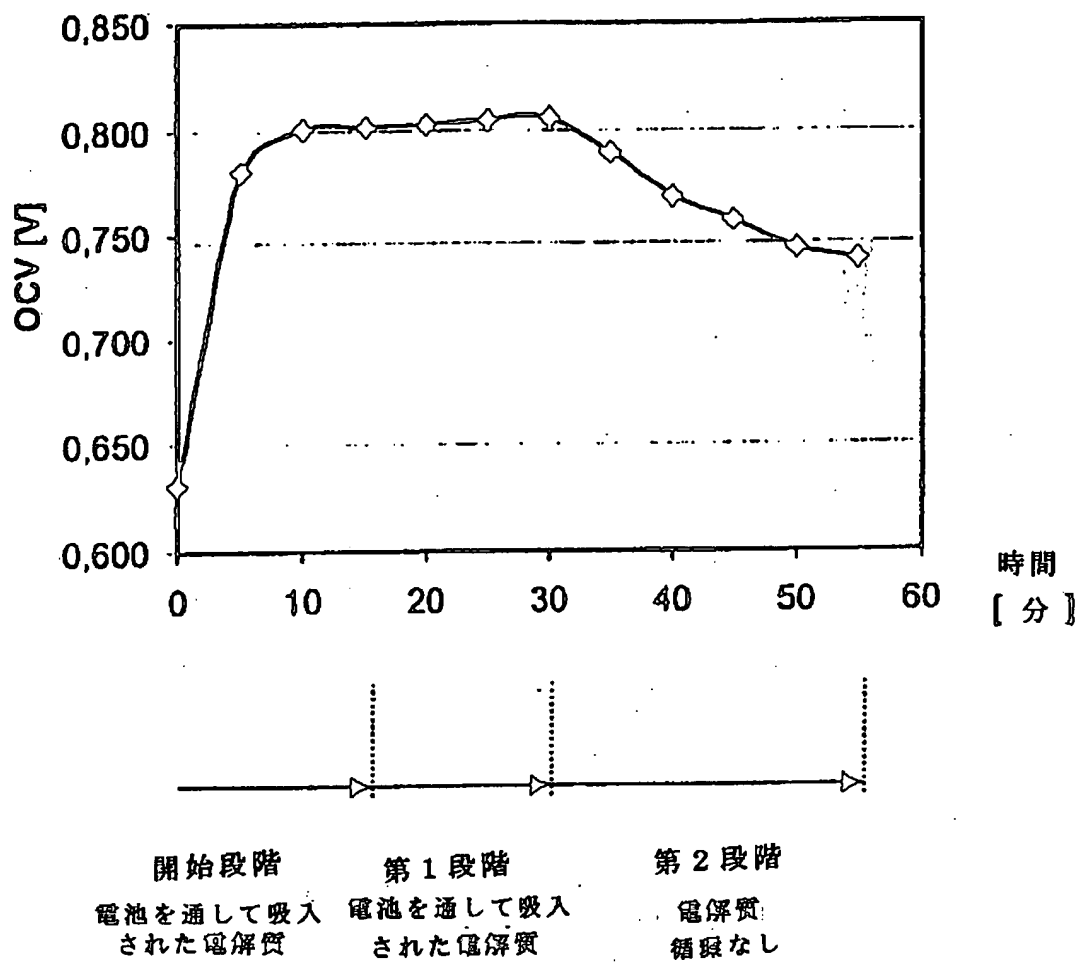
10e



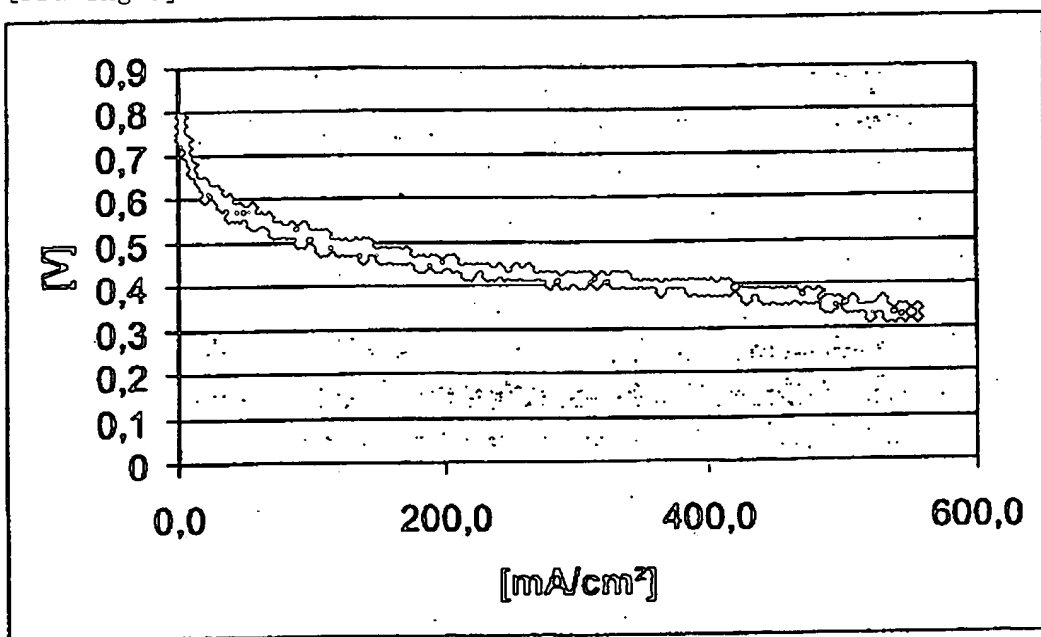
[Drawing 7]



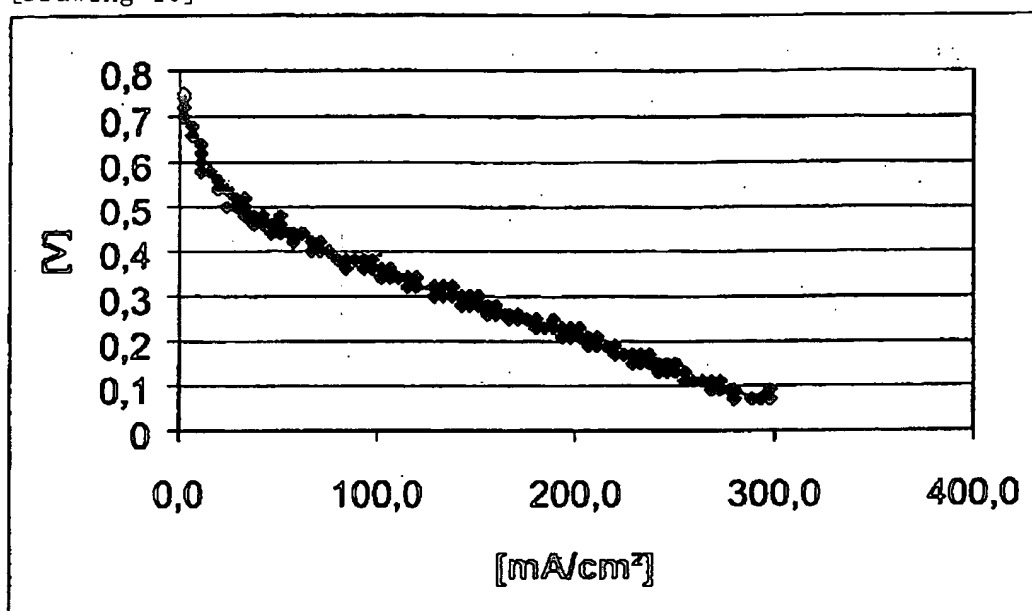
[Drawing 8]



[Drawing 9]



[Drawing 10]



[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.